ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENEDIKTS-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DESYE-LEIPZIG, F. G. DONNAN-LONDON, EBERT-WÜRZBURG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-LÜTTICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-DANZIG, KRÜGER-GREIFSWALD, KUHN-KARLSRUHE, LADENBURG-PRINCETON, LANDÉ-COLUMBUS, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-WIEN, MECKE-HEIDELBERG, MEITNER-BERLIN, MEYER-GENF, MITTASCH-OSPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHEIBE-MÜNCHEN, SCHMIDT-MÜNCHEN, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-GÖTTINGEN, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN, WOLF-KIEL UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · C. DRUCKER · F. SIMON

165. BAND, 4/5. HEFT

MIT PORTRÄT UND 23 FIGUREN IM TEXT

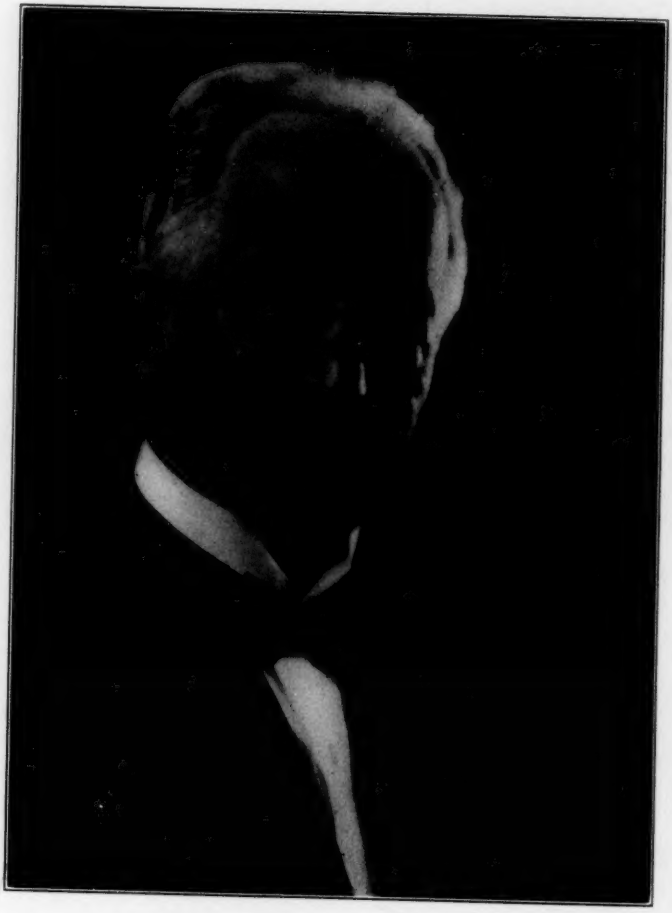
WALDEN-HEFT

LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben im Juli 1933

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (A)



P. Walton.

PAUL WALDEN

ZUM SIEBZIGSTEN GEBURTSTAGE

26. JULI 1933

Wasserfreies Hydrazin als Ionisierungsmittel für Elektrolyte und Nichtelektrolyte.

I. Über das Verhalten von typischen Elektrolyten und Halbelektrolyten[1]).

Von

P. Walden und Herm. Hilgert.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 6. 33.)

Es wird die Reindarstellung des wasserfreien Hydrazins, die Bestimmung einzelner physikalischer Konstanten und die Arbeitsweise unter einer Stickstoffatmosphäre beschrieben. An einer Schar von starken Salzen und organischen Säuren werden Leitfähigkeitsmessungen bis zu $v = 2500$ bis 5000 Litern bei 25° und 0° durchgeführt, die Grenzwerte λ_∞ abgeleitet und die Stärkeverhältnisse erörtert. Das anormale Verhalten des Tetraäthylammoniumpikrates wird aufgefunden. Die NERNST-THOMSON-Regel wird für die Salze in nivellierenden und differenzierenden Lösungsmitteln geprüft.

Das Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ als anorganisches und wasserunähnliches Lösungs- und Ionisierungsmittel ist bisher nur unzureichend untersucht worden. Zuerst hat es P. WALDEN[2]) für elektrochemische Messungen zu verwenden versucht und es als Hydrat $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2O$ zum konduktometrischen Nachweis der amphoteren Natur des Dimethylpyrons benutzt. Dann haben E. COHEN und LOBRY DE BRUIN[3]) das freie Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ für einige Leitfähigkeitsmessungen an KCl, KBr und KJ verwandt. Nachher hat WELSH[4]) die Elektrolyse von Natriumhydrazid in Hydrazin untersucht, während WELSH und BRODERSON[5]) die Löslichkeitsverhältnisse und die chemischen Umsetzungen in Hydrazin bestimmten.

Die besondere Eignung des Hydrazins für das Studium der Ionendissoziation von Salzen wurde nahegelegt sowohl durch die hohe Dielektrizitätskonstante (DK) ε dieses Mediums (DRUDE hatte $\varepsilon = 53$

---

[1]) Das Beobachtungsmaterial ist der bisher unveröffentlichten Rostocker Inaugural-Dissertation von HERM. HILGERT (1931) entlehnt. [2]) P. WALDEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1771. 1902. [3]) E. COHEN und LOBRY DE BRUIN, Kon. Akad. Wetensch. Amsterd. **1903**, 554ff. [4]) WELSH, J. Am. chem. Soc. **37**, 497. 1915. [5]) WELSH und BRODERSON, J. Am. chem. Soc. **37**, 816, 825. 1915.

gefunden)[1]), als auch durch die erhebliche Eigendissoziation, da Hydrazinhydrat die spezifische Eigenleitfähigkeit $\varkappa^0 = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ (Walden 1902), und Hydrazin $\varkappa^{25} = 5{\cdot}6$ bis $6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ (Cohen und Lobry de Bruin 1903) zeigten. Für eine ausgeprägte Ionisationstendenz des Hydrazins konnte auch die Tatsache sprechen, dass der Temperaturkoeffizient der Oberflächenenergie des Hydrazins (zwischen $t = 18°$ bis $34°$) $\frac{d\{V^{2/3} \cdot \gamma\}}{dt} = 0{\cdot}72$ ist (Walden 1913), was zu dem hohen Assoziationsfaktor $x = 5$ führt. Dass ungeachtet dessen die Rolle des Hydrazins als Ionisierungsmittel bisher auf die wenigen angeführten Daten beschränkt geblieben ist, dürfte einen Hauptgrund in der nicht ganz leichten Darstellung eines für konduktometrische Messungen geeigneten, d. h. eine möglichst geringe Eigenleitfähigkeit aufweisenden Lösungsmittels, dann aber auch in der grossen Empfindlichkeit des gereinigten Hydrazins gegen Luftzutritt und Feuchtigkeitsspuren haben, wodurch die Eigenleitfähigkeit sofort ansteigt. Die experimentelle Arbeit mit einem solchen Medium setzt daher besondere Apparaturen und Vorsichtsmassnahmen voraus.

Lösungsmittel. Das (von Raschig und Kahlbaum bezogene) Hydrazinhydrat (100%ig) wurde mit der berechneten Menge gepulverten Bariumoxyds versetzt und alsdann einige Stunden im Ölbad am Rückflusskühler gekocht. Aus der festgewordenen Masse wurde dann das Hydrazin im Vakuum abdestilliert. Dieses entwässerte Rohhydrazin wurde weiterhin noch wiederholt einer Destillation über Bariumoxyd unterworfen, um die Fraktionen mit der geringsten spezifischen Eigenleitfähigkeit herauszutrennen. Ebenso wurde bei jeder neuen Messung das Lösungsmittel erneut mit Bariumoxyd gekocht und von Bariumoxyd unter Vakuumdruck direkt in das Leitfähigkeitsgefäss hineindestilliert. Die besonders konstruierte Destillationsapparatur mit Wasserkühler (0°), drehbarer Destilliervorlage (zum Auffangen des Vor- und Nachlaufes) und angeschlossenem Leitfähigkeitsgefäss bestand ganz aus Glas, wobei die einzelnen Teile durch Normalglasschliffe miteinander verbunden waren. Nach beendeter Destillation wurde die ganze Apparatur durch Zuströmenlassen von reinem Stickstoff entspannt, so dass das Lösungsmittel sowohl bis zum Versuch, als auch während des Hineinbringens der abgewogenen

[1]) Im hiesigen Institut ergaben von Herrn Dr. Nespital an unserem reinsten Hydrazin durchgeführte Neubestimmungen: $\varepsilon = 51{\cdot}7$ bei 25° bzw. $58{\cdot}5$ bei 0°.

Substanz und bei der nachherigen Messung der Leitfähigkeit dauernd unter einer Stickstoffatmosphäre stand.

Das zylindrische **Leitfähigkeitsgefäss** war mit zwei blanken Platinelektroden versehen und fasste 100 bis 120 cm^3 Hydrazin, das für alle Messungen je einer Versuchsreihe konstant blieb. Die Konzentrationsänderungen geschahen nämlich durch Zugabe immer neuer Einwaagen der Substanz, wobei die letztere zuerst in einen besonderen birnenförmigen Aufsatz des Leitfähigkeitsgefässes (unter strömendem Stickstoff) gebracht und nachher durch Neigen des Gefässes von dem Hydrazin herausgelöst wurde.

Die **Eigenleitfähigkeit** des Hydrazins wechselte von Fall zu Fall, die geringsten Werte waren:

$$\text{bei } t = 0°,\ \varkappa^0 = 1{\cdot}1 \text{ bis } 2{\cdot}0 \cdot 10^{-6},$$
$$\text{bei } t = 25°,\ \varkappa^{25} = 2{\cdot}3 \text{ bis } 2{\cdot}8 \cdot 10^{-6}.$$

Es ist nachher bei jeder Versuchsserie der $\varkappa$-Wert tabelliert worden.

Die **Dichte** des Hydrazins wurde neu bestimmt und mit früheren Angaben verglichen:

$d_{25/4\,(vak)} = 1{\cdot}0036$ (Walden und Hilgert)	1·0045 (Walden, 1913)
$d_{0/4\,(vak)} = 1{\cdot}0253$ „ „ „	1.0258 (Brühl)
$d_{15/15} = 1{\cdot}0140$ „ „ „	1·0133 (Lobry de Bruin)

Wir erhielten also $d_{t/4\,(vak)} = 1{\cdot}0253\,(1 - 0{\cdot}00085\,t)$.

Die **Viscosität** η des Hydrazins wurde in einem Apparat mit Glasschliffen und unter einer Stickstoffatmosphäre bestimmt. Folgende Werte wurden gefunden:

$t =$	25°	20°	15°	10°	5°	3°	2°	1°	0°
$\eta' =$	0·009049	0·009736	0·01044	0·01118	0·01207	0·01251	0·01272	0·01293	(0·01314 extrapol.)

Die Viscosität bei 0° liess sich nicht direkt bestimmen; trotz vorsichtiger Unterkühlung (der Schmelzpunkt des Hydrazins ist +1·4°) finden vermutlich Kristallitbildungen statt, welche stark wechselnde Durchlaufzeiten bedingten. Der extrapolierte Wert ist $\eta_0 = 0{\cdot}01314$. Geht man aber von dem mittleren Temperaturkoeffizienten der Äquivalentleitfähigkeit λ_∞ aus ($c_t = 0{\cdot}0205$), so gelangt man zu $\eta_0 = 0{\cdot}0137$. Ältere Messungen (1913) hatten $\eta^{25} = 0{\cdot}00913$ bis $0{\cdot}00903$ ergeben[1]).

Das **Versuchsmaterial** dieser I. Abhandlung betraf 1. typische binäre anorganische Salze, 2. binäre Salze der alkylierten Ammoniumbasen, 3. einige Carbonsäuren als Halbelektrolyte.

[1]) P. Walden, Leitvermögen, II. Teil, 285. 1924.

In der nachstehenden Mitteilung der Versuchsergebnisse haben alle Bezeichnungen die übliche (in unseren früheren Mitteilungen fortdauernd angewandte) Bedeutung.

Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen.

A. Salze alkylierter Ammoniumbasen.

Tabelle 1. Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$.

$t = 25°$. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels. $\varkappa = 4{\cdot}01 \cdot 10^{-6}$ und $6{\cdot}87 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihen:	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*
$c \cdot 10^4 =$	2·439	7·160	7·256	11·60	17·29	20·75	31·25	32·39	54·61	71·25
$\lambda_{gef} =$	98·1	97·0	96·7	96·0	94·9	94·1	93·5	93·3	91·6	90·3
$\lambda_{ber} =$	98·4	96·91	96·88	95·9	94·86	94·31	92·89	92·75	90·4	89·0

$$\lambda^{25}_{ber} = 100{\cdot}6 - 138\sqrt{c}.$$

$t = 0°$. $\varkappa = 2{\cdot}72 \cdot 10^{-6}$ und $4{\cdot}68 \cdot 10^{-6}$.

$c \cdot 10^4 =$	2·492	7·314	7·413	11·92	17·66	21·20	31·93	33·09	55·78	72·80
$\lambda_{gef} =$	65·0	64·1	64·0	63·5	62·7	62·4	61·7	61·7	60·4	59·9
$\lambda_{ber} =$	65·04	64·14	64·12	63·54	62·94	62·62	61·78	61·70	60·33	59·48

$$\lambda^{0}_{ber} = 66{\cdot}3 - 80\sqrt{c}.$$

Temperaturkoeffizient $c_t = \dfrac{100{\cdot}6 - 66{\cdot}3}{66{\cdot}3 \cdot 25} = 0{\cdot}02069.$

Tabelle 2. Tetraäthylammoniumbromid $N(C_2H_5)_4Br$.

$t = 25°$. $\varkappa = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ und $7{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*
$c \cdot 10^{-4} =$	5·351	5·916	11·99	25·13	26·61	39·15	45·14	67·78	78·52	91·87	109·3
$\lambda_{gef} =$	101·8	101·9	100·2	98·3	98·1	96·8	96·2	94·8	93·8	93·5	92·0
$\lambda_{ber} =$	102·2	101·94	100·49	98·33	98·13	96·60	96·13	94·0	93·0	92·0	90·8

$$\lambda_{ber} = 105{\cdot}3 - 139\sqrt{c}.$$

Tabelle 3. Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$.

$t = 25°$. $\varkappa = 9{\cdot}02 \cdot 10^{-6}$ und $4{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*a*	*b*	*b*
$c \cdot 10^4 =$	6·589	13·96	14·19	24·07	24·32	36·50	47·29	67·41	71·50	81·56
$\lambda_{gef} =$	99·1	97·4	97·4	95·9	95·9	94·6	93·4	92·0	91·6	91·1
$\lambda_{ber} =$	99·23	97·52	97·51	95·88	95·85	94·20	93·25	91·2	90·8	90·0

$$\lambda_{ber} = 102{\cdot}9 - 143\sqrt{c}.$$

Tabelle 3 (Fortsetzung). $t = 0°$. $\varkappa = 2{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ und $3{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*a*	*b*	*b*	*a*	*b*	*a*	*a*	*b*
$c \cdot 10^4 =$	4·043	5·160	9·382	11·72	36·23	55·42	104·1	140·3
$\lambda_{gef} =$	66·1	65·9	65·0	64·8	62·6	61·7	59·6	58·9
$\lambda_{ber} =$	66·2	65·9	65·2	64·88	62·44	61·10	58·5	—

$$\lambda_{ber} = 68{\cdot}1 - 94\sqrt{c}.$$

Temperaturkoeffizient $c_t = \dfrac{102{\cdot}9 - 68{\cdot}1}{68{\cdot}1 \cdot 25} = 0{\cdot}02044.$

Tabelle 4. Tetrapropylammoniumjodid $N(C_3H_7)_4J$.
$t = 25°$. $\varkappa = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ und $6{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*b*	*a*	*a*	*a*	*a*	*b*	*b*	*a*
$c \cdot 10^4 =$	5·318	5·771	9·679	20·04	44·28	75·61	97·77	98·72
$\lambda_{gef} =$	92·7	92·3	90·8	89·95	86·9	(86·7)	84·1	82·9
$\lambda_{ber} =$	92·79	92·66	91·70	89·88	86·92	84·16	—	—

$$\lambda_{ber} = 95{\cdot}9 - 135\sqrt{c}.$$

$t = 0°$. $\varkappa = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ und $3{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*a*	*b*	*b*	*a*	*b*	*a*
$c \cdot 10^4 =$	1·997	4·805	16·71	26·59	27·77	51·95
$\lambda_{gef} =$	63·1	62·3	60·8	60·1	60·1	58·8
$\lambda_{ber} =$	62·96	62·39	60·91	60·13	60·05	58·59

$$\lambda_{ber} = 64{\cdot}0 - 75\sqrt{c}.$$

Temperaturkoeffizient $c_t = \dfrac{95{\cdot}9 - 64{\cdot}0}{64{\cdot}0 \cdot 25} = 0{\cdot}0200.$

Tabelle 5. Tetrapropylammoniumperchlorat $N(C_3H_3)_4 \cdot ClO_4$.
$t = 25°$. $\varkappa = 4{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ und $3{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ bzw. $5{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*c*	*a*	*b*	*c*	*c*	*b*	*b*	*a*	*b*
$c \cdot 10^4 =$	2·749	4·825	6·621	13·62	18·14	24·07	41·76	53·78	79·27
$\lambda_{gef} =$	89·8	89·7	89·5	87·5	87·1	86·2	84·5	83·1	80·6
$\lambda_{ber} =$	90·7	89·9	89·42	87·87	87·08	86·18	84·02	82·81	80·34

$$\lambda_{ber} = 93{\cdot}0 - 139\sqrt{c}.$$

$t = 0°$. $\varkappa = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ und $4{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*a*	*b*	*a*	*a*	*b*	*b*	*a*	*a*	*b*
$c \cdot 10^4 =$	3·603	6·536	8·915	20·84	21·65	39·93	42·80	83·54	112·3
$\lambda_{gef} =$	60·2	59·7	59·4	58·1	57·9	56·8	56·5	54·4	53·6
$\lambda_{ber} =$	60·10	59·61	59·29	58·12	58·0	56·82	56·66	54·74	53·66

$$\lambda_{ber} = 61{\cdot}50 - 74\sqrt{c}.$$

Temperaturkoeffizient $c_t = \dfrac{93{\cdot}0 - 61{\cdot}5}{61{\cdot}5 \cdot 25} = 0{\cdot}02048.$

Tabelle 6. Diäthylammoniumchlorid $NH(C_2H_5)_2 \cdot HCl$.

Tabelle 7. Tri-isoamylammoniumchlorid $N(C_5H_{11})_3HCl$.

Tabelle 8. Di-isoamylammoniumchlorid $NH(C_5H_{11})_2HCl$.

Tabelle 9. Mono-isoamylammoniumchlorid $NH_2(C_5H_{11})HCl$.

Diese vier Salze zeigen übereinstimmende Werte für die molekulare Leitfähigkeit, d. h. sie besitzen praktisch eine gemeinsame λ—v-Kurve in Hydrazin. Andererseits fallen diese λ_c-Werte zusammen mit den λ-Werten des Hydrazinchlorids $H_2N \cdot NH_2 \cdot HCl$. Das letztere wurde in kristallinischer Form dargestellt und gesondert in der Lösung gemessen.

Tabelle 10. Hydrazinchlorid $H_2N \cdot NH_2 \cdot HCl$.

$t = 25°$. $\varkappa = 3{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ und $3{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$. Die λ-Werte wurden graphisch ausgeglichen.

$v =$	2500	2000	1500	1000	500	250	125	75	50	∞
$\lambda_{gef} =$	153·1	152·7	152·1	151·1	148·8	145·8	142·1	139·1	136·2	157
$\lambda_{ber} =$	153·10	152·74	152·11	151·12	148·90	145·85	141·3	—	—	—

$$\lambda_{ber} = 156{\cdot}5 - 170\sqrt{c}.$$

$t = 0°$. $\varkappa = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$.

$c \cdot 10^4 =$	11·36	21·50	39·12	58·61	154·9
$\lambda_{gef} =$	100·7	99·3	97·7	96·5	93·1
$\lambda_{ber} =$	100·73	99·42	97·76	96·31	91·3

$$\lambda_{ber} = 104{\cdot}2 - 103\sqrt{c}.$$

Temperaturkoeffizient $c_t = \dfrac{156{\cdot}5 - 104{\cdot}2}{104{\cdot}2 \cdot 25} = 0{\cdot}02008.$

B. Anorganische Salze.

Tabelle 11. Lithiumperchlorat $LiClO_4$.

$t = 0°$. $\varkappa = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ und $3{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*b*
$c \cdot 10^4 =$	5·081	6·144	16·63	22·76	39·82	76·12	87·44	118·6	232·4
$\lambda_{gef} =$	65·8	65·5	62·9	62·2	59·5	57·6	56·5	55·5	52·1
$\lambda_{ber} =$	65·92	65·56	62·95	61·82	59·31	55·4	—	—	—

$$\lambda_{ber} = 69{\cdot}6 - 163\sqrt{c}.$$

Tabelle 12. Natriumperchlorat $NaClO_4$.

$t = 25°$. $\varkappa = 2{\cdot}3$ und $3{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*b*	*a*	*b*	*a*	*a*	*a*	*a*
$c \cdot 10^4 =$	10·33	18·69	29·21	30·22	75·06	108·5	217·1
$\lambda_{gef} =$	107·0	105·1	104·2	103·8	100·2	98·5	95·3
$\lambda_{ber} =$	107·00	105·43	103·94	103·81	99·4	—	—

$\lambda_{ber} = 111{\cdot}4 - 139\sqrt{c}$.

Tabelle 13. Kaliumperchlorat $KClO_4$.

$t = 25°$. $\varkappa = 4{\cdot}2$ und $2{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*a*
$c \cdot 10^4 =$	6·454	9·690	23·63	31·62	42·41	99·91	107·8	215·3
$\lambda_{gef} =$	125·9	124·8	122·5	121·3	120·5	117·0	116·9	113·2
$\lambda_{ber} =$	125·89	125·05	122·50	121·39	120·1	115·0	—	—

$\lambda_{ber} = 129{\cdot}6 - 146\sqrt{c}$.

Tabelle 14. Kaliumchlorat $KClO_3$.

$t = 0°$. $\varkappa = 2{\cdot}4$ und $3{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*a*	*b*	*b*	*a*	*a*	*b*	*a*	*a*	*b*
$c \cdot 10^4 =$	6·01	11·22	16·14	16·28	40·60	41·31	90·57	128·5	139·0
$\lambda_{gef} =$	88·8	87·6	86·8	86·1	84·0	84·1	81·4	80·0	80·1
$\lambda_{ber} =$	88·66	87·60	86·84	86·82	84·11	84·04	80·46	—	—

$\lambda_{ber} = 91{\cdot}5 - 116\sqrt{c}$.

Auf $t = 25°$ umgerechnet, wäre λ_∞ für Kaliumchlorat: $\lambda_\infty^{25} = 91{\cdot}5\,(1 + 0{\cdot}0205 \cdot 25) = 138$, d. h. grösser als der Grenzwert für Kaliumperchlorat ($\lambda_\infty = 129{\cdot}6$). In Hydrazin wandert demnach das Chloration schneller als das Perchloration, während in wässerigen Lösungen das Umgekehrte stattfindet.

Tabelle 15. Kaliumjodid KJ.

$t = 25°$. $\varkappa = 4{\cdot}1$ und $6{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*b*	*b*	*b*	*a*	*a*	*b*	*a*	*a*
$c \cdot 10^4 =$	4·409	15·44	17·78	28·32	36·68	43·47	69·29	135·9
$\lambda_{gef} =$	130·6	127·2	126·8	124·8	124·1	123·6	120·3	116·3
$\lambda_{ber} =$	129·8	127·20	126·80	125·2	124·2	123·5	121·05	116·4

$\lambda_{ber} = 132{\cdot}7 - 140\sqrt{c}$.

Tabelle 16. Kaliumbromid *KBr*.

$t = 25°$. $\varkappa = 6{\cdot}8$ und $6{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*a*	*b*	*b*	*b*	*a*	*a*
$c \cdot 10^4 =$	13·03	20·56	58·82	96·47	120·7	165·4
$\lambda_{gef} =$	128·9	127·6	122·7	119·9	118·1	116·1
$\lambda_{ber} =$	129·2	127·74	122·78	119·38	117·54	—

$\lambda_{ber} = 134{\cdot}9 - 158\sqrt{c}$.

Tabelle 17. Kaliumchlorid *KCl*.

$t = 25°$. $\varkappa = 5{\cdot}0$ und $3{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*b*	*a*	*a*	*b*	*b*	*b*	*a*
$c \cdot 10^4 =$	32·43	53·26	74·87	83·62	102·3	141·8	178·1
$\lambda_{gef} =$	122·0	119·8	117·6	117·2	115·8	113·6	113·0
$\lambda_{ber} =$	122·04	119·73	117·78	117·0	—	—	—

$\lambda_{ber} = 130{\cdot}3 - 145\sqrt{c}$.

$t = 0°$. $\varkappa = 2{\cdot}5$ und $3{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*b*	*a*	*a*	*b*	*b*	*b*	*a*
$c \cdot 10^4 =$	33·13	54·43	76·49	85·45	104·5	144·9	182·0
$\lambda_{gef} =$	81·0	79·6	78·5	78·3	77·5	76·2	76·0
$\lambda_{ber} =$	81·08	79·61	78·44	78·0	—	—	—

$\lambda_{ber} = 86{\cdot}2 - 89\sqrt{c}$.

Temperaturkoeffizient $c_t = \dfrac{130{\cdot}3 - 86{\cdot}2}{86{\cdot}2 \cdot 25} = 0{\cdot}02046$.

Tabelle 18. Natriumjodid *NaJ*.

$t = 25°$. $\varkappa = 4{\cdot}0$ bzw. $2{\cdot}9$ und $6{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$.

Vers.-Reihe:	*c*	*b*	*a*	*a*	*b*	*c*	*a*	*c*	*a*	*c*
$c \cdot 10^4 =$	13·66	18·76	20·55	50·49	53·21	60·61	93·30	116·5	177·3	228·2
$\lambda_{gef} =$	108·8	108·4	108·2	104·7	104·4	103·5	101·9	100·5	97·6	97·1
$\lambda_{ber} =$	109·32	108·44	108·15	104·55	104·30	103·60	100·6	—	—	—

$\lambda_{ber} = 114{\cdot}5 - 140\sqrt{c}$.

Tabelle 19. Cadmiumjodid $^1/_2\,CdJ_2$ $\left(= \dfrac{366{\cdot}2}{2} = 183{\cdot}1\right)$.

$t = 0°$. $\varkappa = 4{\cdot}6$ und $2{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$.

Versuchsreihe:	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*a*	*b*	*a*
$c \cdot 10^4 =$	8·303	17·43	20·36	50·93	90·48	120·6	190·4	221·4	288·3
$\lambda_{gef} =$	72·4	70·0	69·7	66·0	63·4	61·8	59·2	58·6	56·9
$\lambda_{ber} =$	72·36	70·19	69·63	65·21	61·22	—	—	—	—

$\lambda_{ber} = 77{\cdot}2 - 168\sqrt{c}$.

C. Organische ein- und zweibasische Säuren.

Tabelle 20a. Benzoesäure C_6H_5COOH bzw. benzoesaures Hydrazin $C_6H_5COO \cdot H_3N \cdot NH_2$.

Dieses Benzoat wurde direkt durch Auflösen von Benzoesäure in dem Lösungsmittel gebildet. $t = 0°$. Die Löslichkeit ist gut, die Lösung farblos. $\varkappa = 3{\cdot}84 \cdot 10^{-6}$.

$c \cdot 10^4 =$	9·729	25·84	45·01	87·18	146·9
$\lambda_{gef} =$	83·0	80·8	79·1	76·7	74·8
$\lambda_{ber} =$	83·08	80·91	79·12	76·25	73·17

$$\lambda_{ber} = 86{\cdot}5 - 110\sqrt{c}.$$

Tabelle 20b. Benzoesaures Kalium C_6H_5COOK. $M = 160{\cdot}14$.

Zum Vergleich wurde auch das Kaliumsalz der Benzoesäure gemessen; das Salz ist leicht löslich, die Lösung ist farblos. Das Hydrazin hatte $\varkappa_0 = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$.

$c \cdot 10^4 =$	1·839	4·638	8·956	21·33	36·84
$\lambda_{gef} =$	72·8	71·6	70·95	69·2	67·8
$\lambda_{ber} =$	72·5	71·65	70·86	69·31	67·93

$$\lambda_{ber} = 73{\cdot}7 - 95\sqrt{c}.$$

Die freie Säure wie ihr Kaliumsalz verhalten sich durchaus normal. Das nächste Beispiel betrifft eine hochmolekulare (und in Wasser schwache) Monocarbonsäure.

Tabelle 21.

Triphenylessigsäure $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot COOH$. $M = 288{\cdot}13$. Smp. 265°.

Die freie Triphenylessigsäure wurde direkt in das Lösungsmittel gebracht, die Lösung war farblos. $t = 0°$. $\varkappa_0 = 5{\cdot}03 \cdot 10^{-6}$.

$c \cdot 10^4 =$	2·134	7·821	16·11	26·51	53·20
$\lambda_{gef} =$	73·7	72·4	71·2	70·2	67·9
$\lambda_{ber} =$	73·64	72·39	71·27	70·21	68·2

$$\lambda_{ber} = 75{\cdot}0 - 93\sqrt{c}.$$

Aus der Grösse der λ-Werte und dem Verlauf der $\lambda - c$-Kurve ist zu ersehen, dass hier das Hydrazinsalz gebildet worden ist, das nun sich wie ein starker binärer Elektrolyt verhält.

Tabelle 22.

Fumarsäure $\frac{1}{2}\begin{matrix}CH\cdot COOH\\ \|\\ CH\cdot COOH\end{matrix}$, 1 Äquiv. = $^1/_2$ Mol.-Gew. = $\frac{116{\cdot}03}{2}$.

Die Fumarsäure löst sich leicht in Hydrazin und gibt eine farblose Lösung. Die Leitfähigkeit ist konstant. Eigenleitfähigkeit des Hydrazins $\varkappa_0 = 4{\cdot}23 \cdot 10^{-6}$.

$c \cdot 10^4 =$	6·178	12·674	26·22	47·08
$\lambda_{beob} =$	100·8	97·4	93·3	88·9
$\lambda_{ber} =$	100·77	97·7	93·3	88·4

$$\lambda_{ber} = 107{\cdot}8 - 283\sqrt{c}.$$

Die Säure verhält sich wie ein starker zweiwertiger Elektrolyt.

Tabelle 23.

Maleinsäure $\frac{1}{2}\begin{matrix}CH\cdot COOH\\ \|\\ CH\cdot COOH\end{matrix}$, 1 Äquiv. = $^1/_2$ Mol.-Gew. = $\frac{116{\cdot}03}{2}$.

Parallel mit der Fumarsäure (als trans-Form) wurde die cis-Maleinsäure untersucht; sie löst sich gut in Hydrazin und liefert eine farblose Lösung. $\varkappa_0 = 4{\cdot}32 \cdot 10^{-6}$.

$c \cdot 10^4 =$	5·510	9·642	26·14	70·76	89·78
$\lambda_{beob} =$	97·3	93·9	85·2	74·3	71·6
$\lambda_{ber} =$	97·3	94·0	85·26	70·9	—

$$\lambda_{ber} = 107{\cdot}5 - 435\sqrt{c}.$$

Die Grenzleitfähigkeiten beider Isomeren sind praktisch gleich ($\lambda_\infty = 107{\cdot}8$ bzw. $107{\cdot}5$), dagegen sind die Säuren verschieden stark, wie aus den a-Konstanten ersichtlich ist, und zwar ist die cis-Form (Maleinsäure) erheblich schwächer als die trans-Form (Fumarsäure). Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem Verhalten in wässerigen Lösungen, worin die Dissoziationskonstanten k sind (nach W. Ostwald)

für Maleinsäure $k = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$ (erste Stufe), jedoch $k = 2{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$ (zweite Stufe, Chandler),

für Fumarsäure $k = 9{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ (erste Stufe) und $k = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ (zweite Stufe, Chandler).

Da in Hydrazin beide Stufen gleichzeitig auftreten, so überkompensiert offenbar die Wirkung der zweiten Stufendissoziation diejenige der ersten. Das allgemeine Bild der $\lambda - \sqrt{c}$-Kurve der Maleinsäure gibt keine besondere Handhabe zur Entscheidung der Streitfrage, ob dieser Säure eine offene oder cyclische Form (Lacton mit zwei Hydroxylgruppen, nach ANSCHÜTZ) zukommt, — zugunsten der letzteren könnte gegebenenfalls die geringere Dissoziation der vermeintlichen hydroxylhaltigen Form gegenüber der stärker sauren carboxylhaltigen Fumarsäureform angeführt werden. So z. B. beträgt der Dissoziationsgrad bei $v = 375$ für Maleinsäure $\alpha = \frac{85{\cdot}04}{107{\cdot}5} = 0{\cdot}791$, hingegen für Fumarsäure $\alpha = \frac{93{\cdot}19}{107{\cdot}8} = 0{\cdot}864$.

Die graphische Darstellung der beobachteten Leitfähigkeitswerte (bei 25°, unter Einfügung einiger λ-Werte bei 0°) bringt die Fig. 1. Die Gleichförmigkeit der $\lambda - \sqrt{c}$-Kurven für die aufgeführten Salze ist bemerkenswert; Überschneidungen derselben finden wir in grösseren Konzentrationen beim Kaliumchlorat und -perchlorat, sowie beim Hydrazinhydrochlorid (bei 0°).

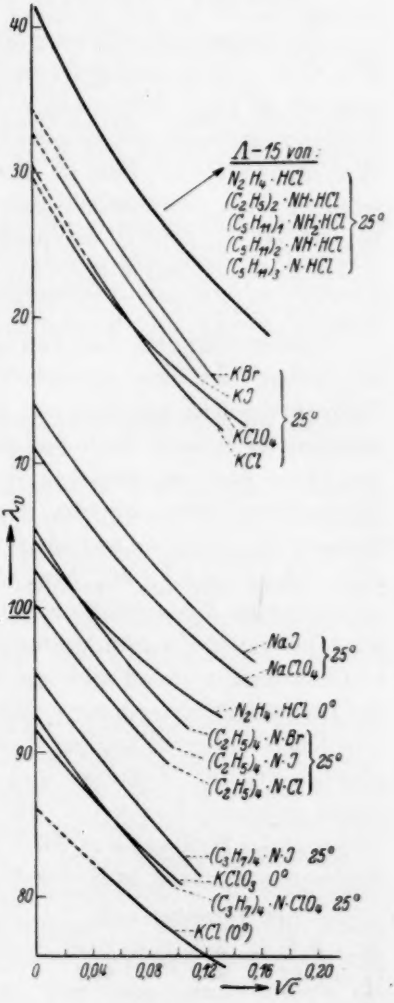


Fig. 1.

Theoretischer Teil.

Zuerst wollen wir die Messungsergebnisse der Tabellen 20 bis 23 betrachten, d. h. das Verhalten der vier Carbonsäuren besprechen. Aus den λ_∞-Werten ist ohne weiteres zu entnehmen, dass die weniger komplexe Benzoesäure C_6H_5COOH mit $\lambda_\infty = 86{\cdot}5$ eine grössere Äquivalentleitfähigkeit hat als die stark

komplexe Triphenylessigsäure $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot COOH$ mit $\lambda_\infty = 75{\cdot}0$. Nach der für wasserähnliche Lösungsmittel üblichen Auffassung hätten wir hier die folgende schematische Dissoziationsgleichung zu erwarten:

$$RCOOH\ (+\text{Solvens}) \rightleftarrows RCOO'\ (\text{Solvens}) + H^{\cdot}\ (\text{Solvens}).$$

Das abdissoziierte Wasserstoffion bildet z. B. in Wasser das Kation $H^{\cdot} + H_2O \rightarrow H_3^{\cdot}O$, analog ist in Hydrazin das H-Ion solvatisiert, und zwar als $H^{\cdot}(H_2N \cdot NH_2) = H_3^{\cdot}N \cdot NH_2$, d. h. als Hydraziniumion vorhanden: letzteres ist demnach ein in Hydrazin solvatisiertes Wasserstoffion. Das in Wasser solvatisierte H-Ion, also $H_3^{\cdot}O$, zeichnet sich bekanntlich durch seine grosse Beweglichkeit aus; bei 0° ist $l_{H^{\cdot}} = 230$, demnach ist der Grenzwert für Salzsäure $\lambda_\infty = l_{H^{\cdot}} + l_{Cl'} = (230 + 41) = 271$, bzw. für Benzoesäure $\lambda_\infty = l_{H^{\cdot}} + l_{C_6H_5COO'} = 247$.

Grotthusssche Leitfähigkeit. Um nun diese hohen Werte zu deuten, hat man wiederholt seine Zuflucht zu der sogenannten Grotthusssschen Leitfähigkeit genommen, indem man aus dem Lösungsmittel Wasser HOH das gleiche H-Ion abdissoziieren liess, also der Säure das „solvensverwandte" Ion zusprach. Infolge der messbaren Eigenleitfähigkeit des reinen Hydrazins kann nun eine Eigendissoziation desselben angenommen werden, etwa nach der Gleichung: $H_2N \cdot NH_2 \rightleftarrows N_2H_3' + H^{\cdot}$, bzw. $H^{\cdot} + H_2N \cdot NH_2 = H_3^{\cdot}N \cdot NH_2$ (also als solvatisiertes Wasserstoffion). Das Anion H_2NNH' ist ja aus dem stromleitenden Natriumhydrazid $H_2N \cdot NHNa$ bekannt. Der Dissoziationsvorgang ähnelt also dem Vorgang in Wasser. Entsprechen aber die Leitfähigkeitswerte der genannten Carbonsäuren dieser theoretisch möglichen Grotthusssschen Leitfähigkeit? Wir setzen einige Vergleichswerte für Hydrazin und Wasser hierher, wobei wir zugleich daran erinnern, dass bei 0° die Viscosität des Wassers $\eta^0 = 0{\cdot}01792$, diejenige des Hydrazins $\eta^0 = 0{\cdot}0131$ (0·137) beträgt, demnach der innere Reibungswiderstand in Hydrazin wesentlich geringer ist als in Wasser.

In Hydrazin, $t = 0°$			In Wasser, $t = 0°$		
$HCl \cdot (H_4N_2)$	KCl	$C_6H_5COOH \cdot (H_4N_2)$	$HCl \cdot (H_2O)$	KCl	$C_6H_5COOH \cdot (H_2O)$
$\lambda_\infty = 104{\cdot}2$	86·2	86·5	271	81·9	247

Das Bild für die Säuren ist in beiden Medien ein ganz verschiedenes, und von einer aussergewöhnlichen grossen Ionenbeweglichkeit in Hydrazin kann keine Rede sein: das mittelständige Kaliumchlorid zeigt aber in beiden Lösungsmitteln ein ganz ähnliches Verhalten. Die grosse Verschiedenheit in der Beweglichkeit des Wasserstoffions

hängt dann nicht grundsätzlich mit der GROTTHUSSschen Leitfähigkeit zusammen, sondern vermutlich mit dem verschiedenen Bau des H-Ions, d. h. mit der verschiedenen Stabilität des H-Ionensolvats. Es liegt im Fall des Hydrazins als Solvens ein stabileres Solvat, nämlich das Kation $H^{\cdot} \cdot H_2N \cdot NH_2$ vor, während das in Wasser befindliche H-Ion in einer dauernden Umwandlung sich befinden kann, etwa nach der Gleichung: $H^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows H_3^{\cdot}O \rightleftarrows H_2O + H^{\cdot}$ [1]).

Dass die GROTTHUSSsche Leitfähigkeit für zahlreiche wasserunähnliche Lösungsmittel keine Gültigkeit hat, ist wiederholt gezeigt worden [2]).

Beim Vergleich der Grenzwerte λ_∞ der Äquivalentleitfähigkeiten von ein- und zweibasischen Säuren erkennt man, dass in Hydrazin ebenso wie in Wasser, die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen mit der Zunahme der Wertigkeit (bzw. der negativen Ladung) erheblich zunimmt.

Über die Grenzwerte λ_∞ der Leitfähigkeiten nach der $\sqrt{c}$-Formel von KOHLRAUSCH.

Das in den Tabellen 1 bis 21 mitgeteilte Beobachtungsmaterial bei $t = 25°$ und $t = 0°$ gibt erstmalig ein Bild von dem Verhalten typischer starker (binärer) Salze in dem Ionisierungsmittel Hydrazin, d. h. es vermittelt uns die Grössenordnung und den Verlauf der molekularen Leitfähigkeit λ_v innerhalb der Konzentrationsgebiete $c = 2 \cdot 10^{-4}$ bis 100 bzw. $200 \cdot 10^{-4}$ (oder der Verdünnungen $v = 5000$ bis 50 Liter).

Gleichzeitig haben wir die Grenzleitfähigkeiten λ_∞ ermittelt, indem wir die Quadratwurzelformel von KOHLRAUSCH $\lambda_\infty = \lambda_v + a\sqrt{c}$ angewandt haben. Die aus dieser Gleichung rückwärts errechneten λ_{ber}-Werte haben wir unter den direkt gefundenen λ_{gef}-Werten verzeichnet. Die Übereinstimmung kann — im Hinblick auf die experimentellen Schwierigkeiten beim Arbeiten mit dem überaus empfindlichen Hydrazin — als befriedigend angesehen werden. Die Frage nach der Konzentrationsgrenze, bis zu welcher das Quadratwurzelgesetz im Hydrazin anwendbar ist, lässt sich experimentell beantworten: in den Tabellen haben wir durch einen senkrechten

---

[1]) Siehe auch P. WALDEN, Z. physikal. Ch. BODENSTEIN-Festband, 23. 1931.
[2]) P. WALDEN, Z. Elektrochem. **26**, 72. 1920. Z. physikal. Ch. BODENSTEIN-Festband, 19. 1931. Z. physikal. Ch. (A) **160**, 363. 1932.

Trennungsstrich die Gebiete gekennzeichnet, bei welchen die berechneten λ_{ber}-Werte eine deutliche Diskrepanz gegenüber den gefundenen λ_{gef}-Werten aufzuweisen beginnen. Im allgemeinen liegen bei $t = 25°$ diese Gebiete um $c \geqq 67 \cdot 10^{-4}$ bzw. $v \leqq 149$ Liter. Dieser Wendepunkt in der $\lambda - v$-Kurve lässt sich in befriedigender Annäherung vorausberechnen, wenn wir die wiederholt[1]) bestätigte Formel $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = K$ oder $v = \left(\frac{272}{\varepsilon}\right)^3$ anwenden; wird für die DK des Hydrazins $\varepsilon = 51{\cdot}7$ gesetzt, so resultiert $v = 146$, d. h. die experimentell beobachtete Verdünnung für den Beginn des geradlinigen Verlaufes der $\lambda - \sqrt{c}$-Kurve.

Eine Beachtung verdient noch das in den Tabellen 6 bis 9 erwähnte Verhalten der mono-, di- und trialkylierten Ammoniumchloride. Das Zusammenfallen der λ_v-Werte dieser vier Salze mit der Leitfähigkeit des Hydrazinchlorids weist darauf hin, dass das (basische) Lösungsmittel Hydrazin die genannten Chloride solvolytisch spaltet, z. B.

$$(R_1H_2)NHCl + H_2NNH_2 = H_2N \cdot NH_2 \cdot HCl + (R_1H_2N),$$

bzw. $$(R)_3NHCl + H_2N \cdot NH_2 = H_2N \cdot NH_2 \cdot HCl + (R)_3N.$$

Tatsächlich konnte gelegentlich die Abscheidung der freien Amine beobachtet werden. Diese Solvolyse findet infolge der Massenwirkung des Lösungsmittels Hydrazin statt, obgleich das Hydrazin als Base in wässeriger Lösung die Affinitätskonstante $k = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$ (Bredig) hat, während z. B. Mono- und Diamylamin oder Triisobutylamin etwa die hundertfache Affinitätskonstante ($k = 5{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ bzw. $9{\cdot}6$ und $2{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ nach G. Bredig) aufweisen. Dass Ammoniumsalze unter Abscheidung von NH_3 durch Hydrazin solvolysiert werden, hatten schon Browne und seine Mitarbeiter festgestellt[2]).

In der nachstehenden Tabelle 24 haben wir mit Hilfe der Zahlenwerte der Quadratwurzelgleichung $\lambda_v = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$ für die einzelnen Salze die λ_v-Werte bei runden Verdünnungen berechnet; da bei $v \sim 150$ der Umbiegungspunkt liegt, so ist die Vorausberechnung nur bis $v = 250$ geführt worden.

---

[1]) P. Walden, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 104. 1929; **144**, 418. 1929; **147**, 35. 1930; **153**, 32. 1931; **160**, 353. 1932. [2]) Welsh und Braderson, J. Am. chem. Soc. **37**, 824. 1915.

Tabelle 24. Äquivalentleitfähigkeiten bei runden Verdünnungen ($v = 2500$ bis 250 Liter).

Salz	$t°$	∞	2500	1500	1000	500	250
KCl	25	130·3	127·40	126·57	125·71	123·82	121·13
	0	86·2	84·42	83·90	83·39	82·22	80·57
KBr	25	134·9	131·74	130·82	129·90	127·83	124·90
KJ	25	132·7	129·90	129·08	128·27	126·44	123·85
$KClO_4$	25	129·6	126·68	125·83	124·98	123·07	120·37
$KClO_3$	0	91·5	89·18	88·50	87·83	86·31	84·16
NaJ	25	114·5	111·70	110·88	110·07	108·24	105·65
$NaClO_4$	25	111·4	108·62	107·81	107·00	105·18	102·61
$LiClO_4$	0	69·6	66·30	65·34	64·38	62·22	59·16
$H_2N \cdot NH_3Cl$	25	156·5	153·10	152·11	151·12	148·90	145·75
	0	104·2	102·14	101·54	100·94	99·59	97·69
$N(C_2H_5)_4Cl$	25	100·6	97·84	97·04	96·24	94·43	91·83
	0	66·3	64·70	64·23	63·77	62·72	61·24
$N(C_2H_5)_4Br$	25	105·3	102·52	101·71	100·90	99·08	96·51
$N(C_2H_5)_4J$	25	102·9	100·04	99·22	98·38	96·50	93·86
	0	68·1	66·22	65·67	65·13	63·90	62·15
$N(C_3H_7)_4J$	25	95·9	93·20	92·41	91·63	89·86	87·36
	0	64·0	62·50	62·06	61·63	60·65	59·26
$N(C_3H_7)_4ClO_4$	25	93·0	90·22	89·41	88·61	86·78	84·21
	0	61·5	60·02	59·59	59·16	58·19	56·82
$C_6H_5COOH_3N \cdot NH_2$	0	86·5	84·30	83·66	83·02	81·52	79·54
$(C_6H_5)_3C \cdot COOH_3N \cdot NH_2$	0	75·0	73·14	72·60	72·06	70·84	69·12
$^1/_2CdJ_2$	0	77·2	73·84	72·86	71·89	69·69	(66·6)

Berechnung der Grenzwerte λ_∞ nach der OSTWALD-WALDEN-BREDIG-Regel.

$$\lambda_\infty = \lambda_v + d_v.$$

WALDEN[1]) hatte seinerzeit für d_v die Gleichung gegeben

$$d_v = \frac{65{\cdot}7 \cdot n_1 \cdot n_2}{\varepsilon \cdot \eta \cdot v^{1/2}},$$

wenn $\lambda_\infty = \lambda_v + d_v$ ist (n_1 und n_2 sind die Ionenwertigkeiten, ε ist die DK, v die Verdünnung in Litern und η die Viscosität des Lösungsmittels, während 65·7 eine Konstante bedeutet).

Bei $t = 25°$ haben wir hiernach für Lösungen in Hydrazin:

$$d_v = \frac{65{\cdot}7 \cdot n_1 \cdot n_2}{51{\cdot}7 \cdot 0{\cdot}009049 \cdot v^{1/2}} = \frac{140{\cdot}4 \cdot n_1 \cdot n_2}{v^{1/2}},$$

und bei $t = 0°$ folgt

$$d_v = \frac{65{\cdot}7 \cdot n_1 \cdot n_2}{58{\cdot}5 \cdot 0{\cdot}01314 \cdot v^{1/2}} = \frac{85{\cdot}5 \cdot n_1 \cdot n_2}{v^{1/2}}.$$

[1]) P. WALDEN, Z. anorg. Ch. **115**, 82. 1921. Z. physikal. Ch. **108**, 369. 1924.

Für ein-einwertige Ionen ist $n_1 \cdot n_2 = 1$, für ein-zweiwertige Elektrolyte: $n_1 \cdot n_2 = 2$.

Wir wollen an einigen Beispielen die Anwendbarkeit dieser Formeln prüfen.

Tabelle 25.

$N(C_2H_5)_4Cl$. $t = 25°$.

$v = \frac{1}{c}$	$\lambda_{gef} + d_v$	$= \lambda_\infty$
4101	98·1 + 2·19	100·29
1396	97·0 + 3·76	100·76
1378	96·7 + 3·78	100·48
857	96·0 + 4·80	100·80
759	94·9 + 5·84	100·74
482	94·1 + 6·40	100·50

im Mittel: 100·6
(s. o. Tab. 1: 100·6)

Tabelle 26.

$N(C_2H_5)_4Cl$. $t = 0°$.

$v = \frac{1}{c}$	$\lambda_{gef} + d_v$	$= \lambda_\infty$
4013	65·0 + 1·35	66·35
1367	64·1 + 2·32	66·42
1349	64·0 + 2·33	66·33
839	63·5 + 2·96	66·46
566	62·7 + 2·60	66·30
472	62·4 + 3·95	66·35
313	61·7 + 4·84	66·54

im Mittel: 66·39
(gef. 66·3)

Tabelle 27.

KJ. $t = 25°$.

$v = \frac{1}{c}$	$\lambda_{gef} + d_v$	$= \lambda_\infty$
2266	130·6 + 2·95	133·65
648	127·2 + 5·52	132·72
565	126·8 + 5·91	132·71
353	124·8 + 7·48	132·28
273	124·1 + 8·50	132·60
230	123·6 + 9·26	133·86

im Mittel: 132·7
(s. o. Tab. 15: 132·7)

Tabelle 28.

$^1/_2\,CdJ_2$. $t = 0°$. $n_1 \cdot n_2 = 2$.

$v = \frac{1}{c}$	$\lambda_{gef} + 2d_v$	$= \lambda_\infty$
1204	72·4 + 4·94	77·34
578	70·0 + 7·08	77·08
491·1	69·7 + 7·74	77·44

im Mittel: 77·3
(s. o. Tab. XIX, $\lambda_\infty = 77·2$)

Tabelle 29. $H_2N \cdot NH_3Cl$. $t = 25°$.

$v = \frac{1}{c}$	$\lambda_{gef} + 2d_v$	$= \lambda_\infty$
2500	153·1 + 2·81	155·91
2000	152·7 + 3·14	155·84
1500	152·1 + 3·63	155·73

im Mittel: 155·8 (gef. o. 156·5)

Die dieserart berechneten λ_∞-Werte sind entweder identisch oder nur wenig verschieden von den oben nach der $\sqrt{c}$-Formel ermittelten Werten.

Wir ersehen hieraus, dass die OSTWALD-WALDEN-BREDIG-Regel für Hydrazinlösungen ein bequemes Mittel abgibt, um aus einigen wenigen genauen Messungen bei genügend hohen Verdünnungen ($v \geqq 1000$) den Grenzwert der Leitfähigkeit λ_∞ in guter Annäherung zu ermitteln. Die typischen starken Salze verhalten sich nämlich in diesem Lösungsmittel gleichartig und dissoziieren bei höheren Verdünnungen zu gleichen Beträgen. Das Ionisierungsmittel Hydrazin verhält sich in dieser Hinsicht überaus ähnlich dem Lösungsmittel Wasser. Diese Ausgleichung der Dissoziationstendenz der Elektrolyte in dem Lösungsmittel Hydrazin übertrifft aber die Wirkung des Ionisierungsmittels Wasser, wenn man auch die Säuren (als die in Wasser schwachen und mittelstarken Elektrolyte) in Betracht zieht: die schwachen organischen Carbonsäuren verhalten sich wie die typischen starken Salze, da das Lösungsmittel N_2H_4 zugleich als eine wenn auch sehr schwache Base ($k = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$ nach BREDIG) wirkt und ein typisches Salz formt.

Um diese Gleichartigkeit der Ionendissoziation aller Salze in Hydrazin zahlenmässig zu veranschaulichen, haben wir die nachstehenden Rechnungen ausgeführt.

Prüfung der „Stärke" der Salze und der Theorie von DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER.

Tabelle 30.

Dissoziationsgrade (bei $v = 375$): $\alpha_{375} = \frac{\lambda_{375}}{\lambda_\infty}$. Die Konstanten der Grenzgeraden a_{gef} nach KOHLRAUSCHS Quadratwurzelgleichung, $a_{D.-H.}$ nach DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER, sowie a_{ie} nach WALDEN.

Salz	λ_{375}	λ_∞	α_{375}	a_{gef}	a_{ie}	$a_{D.-H.}$	$\frac{a_{gef}}{\lambda_\infty}$
$N(C_2H_5)_4Cl$ (25°)	93·74	100·6	0·932	138	140·4	113·0	1·37
$N(C_2H_5)_4Cl$ (0°)	62·0	66·3	0·935	80	85·5	75·9	1·21
$N(C_2H_5)_4Br$ (25°)	98·1	105·3	0·932	139	140·4	118·0	1·32
$N(C_2H_5)_4J$ (25°)	95·6	102·9	0·929	143	140·4	117·0	1·39
$N(C_2H_5)_4J$ (0°)	63·3	68·1	0·929	94	85·5	76·6	1·38
$N(C_3H_7)_4J$ (25°)	89·0	95·9	0·930	135	140·4	114·0	1·41
$N(C_3H_7)_4J$ (0°)	60·1	64·0	0·939	75	85·5	74·9	1·17
$N(C_3H_7)_4ClO_4$ (25°) . .	86·0	93·0	0·925	139	140·4	112·8	1·49
$N(C_3H_7)_4ClO_4$ (0°) . . .	57·5	61,5	0·935	74	85·5	73·9	1·20
$H_2N \cdot NH_2 \cdot HCl$ (25°) .	147·7	156·5	0·944	170	140·4	139·9	1·09
$C_6H_5 \cdot COOH$ (0°) . . .	80·8	86·5	0·934	110	85·5	84·1	1·27
$(C_6H_5)_3C \cdot COOH$ (0°) .	70·2	75·0	0·936	93	85·5	79·4	1·24

Tabelle 30 (Fortsetzung).

Salz	γ_{375}	γ_∞	α_{375}	α_{gef}	α_w	$\alpha_{D.-H.}$	$\frac{\alpha_{gef}}{\gamma_\infty}$
$C_6H_5 \cdot COOK$ (0°) . . .	67·8	73·7	0·933	95	85·5	78·9	1·29
$NaClO_4$ (25°)	104·2	111·4	0·936	139	140·4	120·7	1·25
$KClO_4$ (25°)	122·06	129·6	0·942	146	140·4	128·4	1·13
$KClO_3$ (0°)	85·5	91·5	0·935	116	85·5	86·1	1·27
KJ (25°)	125·4	132·7	0·945	140	140·4	129·8	1·06
KBr (25°)	126·7	134·9	0·939	158	140·4	130·7	1·17
KCl (25°)	122·8	130·3	0·942	145	140·4	128·7	1·11
NaJ (25°)	107·3	114·5	0·937	140	140·4	122·0	1·22
		Mittelwert **0·935**					
$LiClO_4$ (0°)	61·2	69·6	0·879	163	85·5	77·2	2·34
$^1/_2\ CdJ_2$	68·5	77·2	0·887	168	171	224	2·18
$^1/_2$ Fumarsäure	93·19	107·8	0·864	283	171	273	2·63
$^1/_2$ Maleïnsäure	85·04	107·5	0·791	435	171	272	4·05

Das Hydrazin gehört also tatsächlich zu den typisch nivellierenden Ionisierungsmitteln: die verschiedenen, teils aus elementaren, teils aus stark komplexen Anionen und Kationen zusammengesetzten binären Salze weisen bei $v = 375$ Liter in befriedigender Übereinstimmung einen Dissoziationsgrad $\alpha = 0{\cdot}935$ (im Mittel) auf. Eine Ausnahme stellt Lithiumperchlorat dar, da es einen geringeren Dissoziationsgrad aufweist. Umgekehrt weist Cadmiumjodid in Hydrazin einen grösseren Dissoziationsgrad auf als in Wasser bei derselben Verdünnung ($v = 375$), da $\alpha_{375} = \frac{85{\cdot}6}{113{\cdot}5} = 0{\cdot}754$ in Wasser ist.

Einen anderen beachtenswerten Vergleichsgegenstand liefern die Konstanten a der Grenzgeraden. Die Werte a_{gef} entstammen der KOHLRAUSCHschen Quadratwurzelgleichung $\lambda_\infty = \lambda_v + a\sqrt{c}$, die a_w-Werte sind nach der Gleichung (WALDEN 1924)

$$a_w = \frac{K \cdot n_1 \cdot n_2}{\varepsilon \cdot \eta} = \frac{65{\cdot}7 \cdot n_1 \cdot n_2}{51{\cdot}7 \cdot 0{\cdot}009049} = 140{\cdot}4 \text{ (bei } 25°\text{), bzw.}$$

$$a_w = \frac{65{\cdot}7 \cdot n_1 \cdot n_2}{58{\cdot}5 \cdot 0{\cdot}01314} = 85{\cdot}5 \text{ (bei } 0°\text{)}$$

berechnet worden.

Die mit $a_{D.-H.}$ bezeichneten Werte sind die theoretischen, nach DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERS Theorie (1927) geforderten Neigungswinkel, gemäss der Gleichung

$$a_{D.-H.} = \frac{0{\cdot}818 \cdot 10^6 \cdot z^2 \cdot \lambda_\infty}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} + \frac{82 \cdot z}{(\varepsilon \cdot T)^{1/2}\eta} = 0{\cdot}4277\,\lambda_\infty + 73{\cdot}0 \text{ (bei } 25°\text{),}$$

bzw. $a_{D.-H.} = 0{\cdot}4053\,\lambda_\infty + 49$ (bei 0°) für ein-einwertige Ionen.

Was nun die verschiedenen a-Konstanten bzw. die Theorie von DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER betrifft, so ergibt unsere Tabelle 30 folgendes:

Bei der Versuchstemperatur $t = 25°$ haben:

1. Die verschiedenen binären Elektrolyte (Salze und Säuren) übereinstimmend nach der Quadratwurzelformel den Wert $a_{gef} \sim 140$.

2. Im allgemeinen entsprechen grössenordnungsmässig sowohl die theoretischen $a_{D.-H.}$-Werte, als auch die nach der WALDEN-Formel berechneten a_w-Werte diesen gefundenen a_{gef}-Werten.

3. Im einzelnen sind die DEBYE-HÜCKEL-Werte $a_{D.-H.}$ kleiner als die experimentell gefundenen a_{gef}.

4. In der Mehrzahl der Fälle fallen diese gefundenen Werte a_{gef} praktisch zusammen mit den nach WALDEN berechneten Werten $a_w = 140{\cdot}4$.

5. Der Quotient $\frac{a_{gef}}{\lambda_\infty}$ schwankt für die vielen starken Salze um den Mittelwert $1{\cdot}2$.

Die NERNST-THOMSON-Regel und deren quantitative Formulierung nach WALDEN.

Bekanntlich besagt die genannte Regel folgendes: „Je grösser die DK ε eines Mediums ist, um so grösser wird unter sonst gleichen Umständen die elektrolytische Dissoziation gelöster Stoffe sein." Um zu einem quantitativen Ausdruck zu gelangen, hat P. WALDEN (1905) mit seinen Normalelektrolyten (Tetraäthylammoniumjodid) eine Schar von Ionisierungsmitteln[1]) durchmustert; unter Zugrundelegung der gleichen Dissoziationsgrade $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \cdots = \text{const}$ hat er die betreffenden Verdünnungen v der einzelnen Lösungsmittel ermittelt und diese den zugehörigen DK ε gegenübergestellt. In grosser Annäherung ergab sich dann das Gesetz, dass die entsprechenden linearen Konzentrationen $c^{1/3}$ direkt proportional den ε-Werten der einzelnen Lösungsmittel sind: $c_1^{1/3} : c_2^{1/3} \cdots = \varepsilon_1 : \varepsilon_2 \cdots$, oder

$$\frac{c_1^{1/3}}{\varepsilon_1} = \frac{c_2^{1/3}}{\varepsilon_2} = \text{const},$$

bzw. in Verdünnungen: $\varepsilon_1 \cdot \sqrt[3]{v_1} = \varepsilon_2 \sqrt[3]{v_2} = \cdots \text{const}$.

Gelegentlich[2]) wurde dann an einer Schar von Lösungsmitteln (ε schwankte zwischen 81 bis $6{\cdot}7$) unter Verwendung der inzwischen gemachten genauen Leitfähigkeitsmessungen diese Beziehung geprüft.

[1]) Vgl. auch in Wasser: P. WALDEN und BIRR, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 332. 1932. [2]) P. WALDEN, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 30. 1930.

Es ergab sich z. B. für $\alpha_1 = \alpha_2 = \cdots \mathbf{0{\cdot}976} = \text{const}$ und $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = 765$ eine befriedigende Bestätigung. Die Einbeziehung des wasserfreien Hydrazins in die Zahl der guten Ionisierungsmittel legte die Nachprüfung der obigen Regel auch in diesem Medium nahe. Bei welcher Verdünnung v ist nun in Hydrazin das Auftreten des (klassischen) Dissoziationsgrades $\alpha = 0{\cdot}976$ zu erwarten, wenn $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = 765 = \text{const}$ ist? Es sei hierbei erinnert, dass Hydrazin zu den nivellierenden Ionisatoren gehört (siehe oben).

A. Nivellierende Ionisierungsmittel.

Tabelle 31a. Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$.

$t = 25°$. $\varepsilon = 51{\cdot}7$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{51{\cdot}7}\right)^3 = \mathbf{3240}$ Liter.

	$N(C_2H_5)_4Cl$	$N(C_2H_5)_4Br$	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_3H_7)_4J$	$N(C_3H_7)_4ClO_4$	$NH_2 \cdot NH_3 \cdot Cl$
$\lambda_{3240} =$	98·17	102·86	100·39	93·53	90·56	153·5
$\lambda_\infty =$	106·6	105·3	102·9	95·9	93·0	156·0
$\alpha =$	0·9758	0·9768	0·9756	0·9753	0·9738	0·9808

	KCl	KBr	KJ	$KClO_4$	NaJ	$NaClO_4$
$\lambda_{3240} =$	127·7	132·1	130·2	127·0	112·0	108·9
$\lambda_\infty =$	130·3	134·9	132·7	129·6	114·5	111·4
$\alpha =$	0·9801	0·9792	0·9811	0·9708	0·9785	0·9776

Die α-Werte der zwölf verschiedenen binären Salze zeigen eine Übereinstimmung, im Mittel $0{\cdot}977 \pm 0{\cdot}003$, die — im Hinblick auf die experimentellen Schwierigkeiten und kleinen Unsicherheiten bei der Extrapolation der λ_∞-Werte — durchaus bemerkenswert ist: sämtliche Salze sind als gleichstark anzusprechen und gehorchen der obigen Formel.

Alsdann können wir den Einfluss der Temperatur sowohl auf die Zahlenwerte von α, als auch auf die Anwendbarkeit der obigen Formel überhaupt untersuchen. Die andere Versuchstemperatur sei $t = 0°$, dabei hat sich die DK verschoben auf $\varepsilon_0 = 58{\cdot}5$.

Tabelle 31b. Versuchstemperatur $t = 0°$. $\varepsilon = 58{\cdot}5$.

Verdünnung $v = \left(\frac{765}{58{\cdot}5}\right)^3 = \mathbf{2236}$ Liter.

	KCl	$KClO_3$	$N(C_2H_5)_4Cl$	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_3H_7)_4ClO_4$
$\lambda_{2236} =$	84·32	89·05	64·61	66·11	59·93
$\lambda_\infty =$	86·2	91·50	66·3	68·1	61·5
$\alpha =$	0·9782	0·9732	0·9747	0·9708	0·9745

Tabelle 31b (Fortsetzung).

	$N(C_3H_7)_4J$	$NH_2 \cdot NH_3Cl$	$C_6H_5COOH_3N \cdot NH_2$	$(C_6H_5)_3C \cdot COOH_3N \cdot NH_2$
$\lambda_{2230} =$	62·41	101·97	84·57	73·03
$\lambda_\infty =$	64·0	104·2	86·5	75·0
$\alpha =$	0·9752	0·9786	0·9777	0·9737

Der Mittelwert für die neun Salze ist $0{\cdot}976 \pm 0{\cdot}002$, bestätigt also praktisch sowohl die gleiche „Stärke" dieser verschiedenen Salze auch bei 0°, als auch die Brauchbarkeit der Formel.

Das Hydrazin gehört demnach zu den ausgesprochen nivellierenden Ionisierungsmitteln. Zum Vergleich setzen wir einige Zahlenbeispiele für die anderen typischen und nivellierenden, d. h. die hydroxylhaltigen Medien hierher, um nachher den Unterschied zwischen dieser Klasse und den differenzierenden Ionisierungsmitteln zu veranschaulichen.

Tabelle 32. Wasser H_2O.

$t = 18°$. $\varepsilon = 80$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{80}\right)^3 = 874{\cdot}4$ Liter.

	KCl[1]	KJ[1]	$CsCl$[1]	$KClO_3$[1]	$LiCl$[1]	$AgNO_3$[1]	$LiNO_3$[1]
$\lambda_{875} =$	127·05	127·95	130·4	116·62	96·28	112·93	92·68
$\lambda_\infty =$	130·1	131·1	133·5	119·6	98·9	116·0	95·1
$\alpha =$	0·9766	0·9760	0·9768	0·9751	0·9735	0·9735	0·9746

	$LiClO_4$[2]	$LiPi$[2]	KPi[2]	$N(C_2H_5)_4Pi$[2]	$NaCl$[2]	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Cl$ (Bredig)	$N(CH_3)_4Pi$[3]
$\lambda_{875} =$	86·83	56·48	87·3	51·23	106·35	110·64	62·69
$\lambda_\infty =$	88·8	58·1	89·6	53·2	108·7	113·7	65·0
$\alpha =$	0·9778	0·9721	0·9743	0·9630	0·9784	0·9731	0·965

	$N(\text{iso} - C_4H_9)H_3Pi$[3]	$N(n - C_3H_7)_2H_2Pi$[3]	*Piperidin-Pi*[4] (Th.-M.)
$\lambda_{875} =$	54·68	48·77	64·93
$\lambda_\infty =$	56·73	50·62	67·3
$\alpha =$	0·964	0·964	0·965

[1]) Nach Kohlrauschs Daten berechnet. [2]) Nach P. Walden und Ulich, Z. physikal. Ch. **106**, 76. 1923. [3]) Nach P. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 332. 1932. Auffallend ist der abweichende α-Wert dieser alkylierten Ammoniumpikrate. [4]) Thomas und Marum, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 191. 1929.

Tabelle 33. Methylalkohol CH_3OH.

$t = 25°$. $\varepsilon = 31$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{31}\right)^3 = 15030$ Liter.

	$LiCl$ (Hartley)[1]	$N(C_2H_5)_4Pi$ (Hartley)[1]	$AgNO_3$ (Hartley)[1]	$NaPi$ (Hartley)[1]
$\alpha_{15030} =$	$\frac{89{\cdot}08}{90{\cdot}91} = 0{\cdot}9799$	$\frac{106{\cdot}0}{108{\cdot}5} = 0{\cdot}9770$	$\frac{109{\cdot}3}{112{\cdot}95} = 0{\cdot}9677$	$\frac{90{\cdot}30}{92{\cdot}4} = 0{\cdot}9773$

	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$ (W.)[2]	KJ (Hartley)[1]	NaJ[3]	$N(C_2H_5)_4J$ (Hartley)[1]
$\alpha_{15030} =$	$\frac{105{\cdot}45}{108{\cdot}3} = 0{\cdot}9737$	$\frac{112{\cdot}63}{114{\cdot}75} = 0{\cdot}9865$	$\frac{107{\cdot}3}{110{\cdot}3} = 0{\cdot}9728$	$\frac{121{\cdot}36}{124{\cdot}2} = 0{\cdot}9772$

	$N(C_2H_5)_4ClO_4$ (Hartley)[1]	$N(C_2H_5)_4Cl$ (Hartley)[1]	Piperidin-Chlorid (Th.-M.)[3]	HCl[3]
$\alpha_{15030} =$	$\frac{128{\cdot}5}{132{\cdot}1} = 0{\cdot}9728$	$\frac{111{\cdot}39}{113{\cdot}8} = 0{\cdot}9788$	$\frac{110{\cdot}0}{112{\cdot}6} = 0{\cdot}9769$	$\frac{191{\cdot}4}{196{\cdot}7} = 0{\cdot}9731$

Tabelle 34. Äthylalkohol C_2H_5OH.

$t = 25°$. $\varepsilon = 24$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{24}\right)^3 = 32390$ Liter.

	KJ (Hartley)[4]	$LiCl$ (Hartley)[4]	$AgNO_3$ (Hartley)[4]	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$ (W.)[2]
$\alpha_{32390} =$	$\frac{49{\cdot}64}{50{\cdot}8} = 0{\cdot}9772$	$\frac{38{\cdot}27}{39{\cdot}2} = 0{\cdot}9764$	$\frac{44{\cdot}4}{46{\cdot}25} = 0{\cdot}9600$	$\frac{45{\cdot}66}{47{\cdot}1} = 0{\cdot}9695$

	$N(C_4H_9)H_3Cl$ (W.)[2]	$N(C_2H_5)_4Pi$ (W.)[2]	NaJ[3]	$NaPi$ (Th.-M.)[3]
$\alpha_{32390} =$	$\frac{41{\cdot}12}{42{\cdot}3} = 0{\cdot}9721$	$\frac{50{\cdot}10}{50{\cdot}50} = 0{\cdot}9728$	$\frac{46{\cdot}8}{47{\cdot}8} = 0{\cdot}9791$	$\frac{44{\cdot}6}{45{\cdot}8} = 0{\cdot}9760$

	Salzsäure HCl[3]	Piperidin-Chlorid[3]
$\alpha_{32390} =$	$\frac{82{\cdot}6}{84{\cdot}7} = 0{\cdot}9752$	$\frac{48{\cdot}39}{50{\cdot}4} = 0{\cdot}9601$

Es wurden absichtlich die Lithium- und Silbersalze, sowie die Chloride der mono- und dialkylierten Ammoniumbasen bevorzugt, weil gerade diese Salze in einer Schar von wasserunähnlichen Lösungs-

---

[1]) Hartley und Frazer, Pr. Roy. Soc. (A) **109**, 351. 1925. Hartley und Mitarbeiter, Pr. Roy. Soc. (A) **132**, 427. 1931; siehe auch **126**, 84. 1930 (Säuren). [2]) P. Walden, Ulich und Laun, Z. physikal. Ch. **114**, 275. 1925. [3]) Thomas und Marum, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 191. 1929. [4]) Copley, Murray-Rust und Sir Hartley, J. chem. Soc. London **1930**, 2492.

mitteln sich als wenig dissoziierte „schwache" Salze erwiesen hatten. Es ist ersichtlich, dass in diesen nivellierenden Medien das Verhalten dieser „schwachen" Salze befriedigend übereinstimmt mit denjenigen der typischen „starken" Salze, z. B. KCl, KJ, $N(C_2H_5)_4$-Pikrat, sowie des Chlorwasserstoffes HCl.

Tabelle 35. Pyridin[1]) C_5H_5N.

$t = 25°$. $\varepsilon = 12{\cdot}5$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{12{\cdot}5}\right)^3 = 229000$ Liter.

	$N(C_2H_5)_4Pi$	$N(C_5H_{11})_4Pi$	$N(C_2H_5)_4ClO_4$	$N(C_2H_5)_4J$
$\alpha_{22900} =$	$\frac{70{\cdot}29}{72{\cdot}0} = 0{\cdot}9762$	$\frac{54{\cdot}96}{56{\cdot}45} = 0{\cdot}9736$	$\frac{83{\cdot}0}{85{\cdot}7} = 0{\cdot}9685$	$\frac{83{\cdot}08}{86{\cdot}1} = 0{\cdot}9650$

	NaJ	$AgNO_3$	$LiPi$	$N(C_2H_5)_4Cl$
$\alpha_{22900} =$	$\frac{69{\cdot}23}{71{\cdot}85} = 0{\cdot}9635$	$\frac{83{\cdot}19}{85{\cdot}3} = 0{\cdot}9753$	$\frac{48{\cdot}76}{52{\cdot}0} = 0{\cdot}9377$	$\frac{80{\cdot}67}{85{\cdot}0} = 0{\cdot}9490$

	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Pi$	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Cl$	*Pyridin-Pi*
$\alpha_{22900} =$	$\frac{57{\cdot}42}{60{\cdot}8} = 0{\cdot}9491$	$\frac{59{\cdot}63}{74} = 0{\cdot}806$	$\frac{57{\cdot}4}{60{\cdot}8} = 0{\cdot}944$

Bemerkenswert ist das Verhalten in diesem schwachen Ionisierungsmittel ($\varepsilon = 12{\cdot}5$): sämtliche Salze, darunter auch die typischen schwachen (Salze des Silbers, Lithiums, der disubstituierten Ammoniumbasen), weisen hinsichtlich der Dissoziationsgrade relativ geringe Unterschiede auf. In diesen grossen Verdünnungen wirkt also das (basische) Pyridin nivellierend auf die genannten „schwachen" Salze.

Wir können das Ergebnis der obigen Messungen dahin zusammenfassen, dass der quantitative Zusammenhang zwischen DK ε und Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ in entsprechend hohen Verdünnungen v, also $\varepsilon \sqrt[3]{v} = \text{const}$ für die verschiedenen Salze in den nivellierenden Ionisierungsmitteln seine Gültigkeit hat. Zu solchen nivellierenden Medien gehören die hydroxylhaltigen Ionisatoren (Wasser, Alkohole) und die schwach basischen Medien (Hydrazin, wohl auch Ammoniak, Pyridin und ähnliches).

[1]) P. Walden, Audrieth und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 337. 1932.

B. Differenzierende Ionisierungsmittel.

Dass die Gleichartigkeit der binären Salze zerstört wird, sobald man andersgebaute Ionisierungsmittel verwendet, trotzdem die DK ε in den gleichen Grenzen liegen wie vorhin, zeigen die nachstehenden Beispiele.

Tabelle 36. Acetonitril[1]) CH_3CN.

$t = 25°$. $\varepsilon = 36$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{36}\right)^3 = 9596$ (abgerundet 9600) Liter.

	KJ	$N(C_2H_5)_4Pi$	$N(C_2H_5)_4Cl$	$AgNO_3$	Li-Pi
$\alpha_{9600} =$	$\frac{182{\cdot}6}{187{\cdot}0} = 0{\cdot}9765$	$\frac{160{\cdot}0}{163{\cdot}8} = 0{\cdot}9768$	$\frac{170{\cdot}0}{174{\cdot}9} = 0{\cdot}9720$	$\frac{181{\cdot}9}{188{\cdot}8} = 0{\cdot}9634$	$\frac{119{\cdot}85}{137{\cdot}0} = 0{\cdot}8748$

	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	$N(C_2H_5)_4J$	$NaPi$	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Pi$
$\alpha_{9600} =$	$\frac{100{\cdot}8}{183{\cdot}5} = 0{\cdot}5494$	$\frac{183{\cdot}12}{187{\cdot}1} = 0{\cdot}9787$	$\frac{140{\cdot}36}{147{\cdot}5} = 0{\cdot}952$	$\frac{163{\cdot}1}{172{\cdot}6} = 0{\cdot}945$

Tabelle 37. Nitromethan[2]) CH_3NO_2.

$t = 25°$. $\varepsilon = 39$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{39}\right)^3 = 7550$ Liter.

	KJ	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_2H_5)_4Pi$	$N(C_2H_5)_4Cl$
$\alpha_{7550} =$	$\frac{117{\cdot}7}{121{\cdot}2} = 0{\cdot}9711$	$\frac{108{\cdot}0}{110{\cdot}4} = 0{\cdot}9782$	$\frac{90{\cdot}01}{92{\cdot}20} = 0{\cdot}9762$	$\frac{86{\cdot}38}{88{\cdot}60} = 0{\cdot}9749$

	$Li-Pi$	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	$Na \cdot Pi$	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Pi$
$\alpha_{7550} =$	$\frac{49{\cdot}74}{99} = 0{\cdot}5024$	$\frac{39{\cdot}76}{97{\cdot}3} = 0{\cdot}4086$	$\frac{61{\cdot}14}{102} = 0{\cdot}599$	$\frac{87{\cdot}88}{101} = 0{\cdot}870$

Tabelle 38. Nitrobenzol[3]) $C_6H_5NO_2$.

$t = 25°$. $\varepsilon = 34{\cdot}5$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{34{\cdot}5}\right)^3 = 10900$ Liter.

	$K-Pi$	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_2H_5)_4 \cdot Pi$	$N(C_2H_5)_4Cl$	$Ag \cdot Pi$
$\alpha_{10900} =$	$\frac{29{\cdot}4}{34} = 0{\cdot}8647$	$\frac{36{\cdot}15}{37{\cdot}1} = 0{\cdot}9744$	$\frac{31{\cdot}14}{31{\cdot}90} = 0{\cdot}9762$	$\frac{33{\cdot}59}{34{\cdot}45} = 0{\cdot}9750$	$\frac{13{\cdot}3}{32} = 0{\cdot}4156$

	$Li \cdot Pi$	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Cl$	$NaPi$	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Pi$
$\alpha_{10900} =$	$\frac{1{\cdot}4}{30} \sim 0{\cdot}047$	$\frac{2{\cdot}43}{38} \sim 0{\cdot}064$	$\frac{12{\cdot}7}{32} = 0{\cdot}397$	$\frac{23{\cdot}72}{35{\cdot}40} = 0{\cdot}670$

[1]) P. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929. [2]) P. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 263. 1933. [3]) P. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 281. 1923.

Tabelle 39. Benzonitril[1]) C_6H_5CN.

1. $t = 25°$. $\varepsilon = 25{\cdot}22$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{25{\cdot}22}\right) = 27910$ Liter.

	$N(C_2H_5)_4J$	NaJ	KJ	$AgNO_3$	$LiBr$
$\alpha_{27910} =$	$\frac{51{\cdot}83}{53{\cdot}13} = 0{\cdot}9755$	$\frac{46{\cdot}84}{48{\cdot}11} = 0{\cdot}9736$	$\frac{50{\cdot}54}{52{\cdot}12} = 0{\cdot}970$	$\frac{46{\cdot}20}{52{\cdot}18} = 0{\cdot}885$	$\frac{31{\cdot}71}{36{\cdot}17} = 0{\cdot}877$

2. $t = 70°$. $\varepsilon = 21{\cdot}98$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{21{\cdot}98}\right)^3 = 42160$ Liter.

	$N(C_2H_5)_4J$	NaJ	KJ
$\alpha_{42160} =$	$\frac{92{\cdot}06}{94{\cdot}12} = 0{\cdot}9781$	$\frac{82{\cdot}49}{84{\cdot}58} = 0{\cdot}9753$	$\frac{89{\cdot}24}{91{\cdot}95} = 0{\cdot}9705$

Zu beachten ist der Temperaturunterschied in 1. und 2.; die α-Werte sind bei den nach den ε-Werten berechneten Verdünnungen praktisch gleich.

Tabelle 40. Aceton[2]) CH_3COCH_3.

$t = 25°$. $\varepsilon = 21$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{21}\right)^3 = 48340$ Liter.

	$N(C_2H_5)_4Pi$	KJ	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_2H_5)_4Cl$
$\alpha_{48340} =$	$\frac{172{\cdot}9}{177{\cdot}3} = 0{\cdot}9752$	$\frac{181{\cdot}1}{185{\cdot}6} = 0{\cdot}9757$	$\frac{202{\cdot}9}{209{\cdot}5} = 0{\cdot}9708$	$\frac{191{\cdot}1}{198{\cdot}1} = 0{\cdot}9647$

	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Pi$	$Li \cdot Pi$[3])	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Cl$
$\alpha_{48340} =$	$\frac{167{\cdot}0}{175{\cdot}6} = 0{\cdot}9510$	$\frac{142{\cdot}2}{151{\cdot}0} = 0{\cdot}9417$	$\frac{75}{196} \sim 0{\cdot}39$

Tabelle 41. Methyläthylketon[3]) $CH_3COC_2H_5$.

$t = 25°$. $\varepsilon = 18{\cdot}5$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{18{\cdot}5}\right)^3 = 70760$ Liter.

	$N(C_2H_5)_4Pi$	$N(C_5H_{11})_4J$	KJ	$N(C_2H_5)_4Cl$	$AgPi$
$\alpha_{70760} =$	$\frac{138{\cdot}93}{142{\cdot}8} = 0{\cdot}9729$	$\frac{129{\cdot}6}{133{\cdot}0} = 0{\cdot}9745$	$\frac{142{\cdot}96}{148{\cdot}0} = 0{\cdot}9660$	$\frac{133{\cdot}7}{140{\cdot}7} = 0{\cdot}9502$	$\frac{123{\cdot}2}{134} = 0{\cdot}9194$

	$LiPi$	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Cl$	$NaPi$	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Pi$
$\alpha_{70760} =$	$\frac{105{\cdot}34}{118{\cdot}2} = 0{\cdot}8912$	$\frac{93{\cdot}65}{142} = 0{\cdot}660$	$\frac{114{\cdot}1}{124} = 0{\cdot}920$	$\frac{130{\cdot}69}{144} = 0{\cdot}908$

[1]) Martin, J. chem. Soc. London **1928**, 3270 und **1930**, 530. [2]) P. Walden und Busch, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 89. 1929. [3]) P. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 1. 1931.

Tabelle 42. Acetophenon[1]) $CH_3COC_6H_5$.

$t = 25°$. $\varepsilon = 18{\cdot}3$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{18{\cdot}3}\right)^3 = 73050$ Liter.

	$N(C_2H_5)_4 \cdot Pi$	$N(C_2H_5)_4Cl$	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Pi$
$\alpha_{73050} =$	$\frac{35{\cdot}04}{35{\cdot}84} = 0{\cdot}9776$	$\frac{34{\cdot}04}{35{\cdot}15} = 0{\cdot}9684$	$\frac{30{\cdot}2}{33{\cdot}6} = 0{\cdot}899$

	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Cl$	KJ	$LiBr$ (Morg. u. Lam.)
$\alpha_{73050} =$	$\frac{16{\cdot}15}{32{\cdot}8} \sim 0{\cdot}49$	$\frac{38{\cdot}74}{39{\cdot}8} = 0{\cdot}9734$	$\frac{31}{35} \sim 0{\cdot}88$

Tabelle 43. Cyclohexanon[2]) $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \diagup \end{matrix} CO$.

$t = 25°$. $\varepsilon = 18$. Verdünnung $v = \left(\frac{765}{18}\right)^3 = 75010$ Liter.

	$N(C_2H_5)_4Pi$	$N(C_2H_5)_4Cl$	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Pi$	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Cl$
$\alpha_{75010} =$	$\frac{30{\cdot}48}{31{\cdot}20} = 0{\cdot}9769$	$\frac{25{\cdot}44}{28} = 0{\cdot}909$	$\frac{27{\cdot}48}{31{\cdot}5} = 0{\cdot}872$	$\sim \frac{10}{28} \sim 0{\cdot}35$

Überblicken wir das in den Tabellen 36 bis 43 niedergelegte Zahlenmaterial, so erkennen wir unschwer, dass der oben formulierten Regel $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{const}$ nur ganz bestimmte Salztypen gehorchen, und zwar die Pikrate und Jodide der tetraalkylierten Ammoniumbasen; ihnen stehen nahe die Perchlorate, Bromide und Chloride dieser Basen, sowie die Jodide des Kaliums und Natriums: der Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ dieser Gruppe von Salzen ist praktisch gleich ($\alpha = 0{\cdot}975$ bis $0{\cdot}978$). Dagegen weisen die übrigen Salze eine individuelle — von Salz zu Salz und je nach der chemischen Natur des Lösungsmittels wechselnde — Dissoziation auf. Einer besonderen Streuung unterliegen die „starken" Salze des Lithiums, Silbers und der partiell alkylierten Ammoniumbasen in Nitrobenzol. Zum Vergleich stellen wir das nivellierende Solvens Methylalkohol neben das differenzierende Nitrobenzol (siehe Tabelle S. 267).

Bemerkenswert ist das gleichartige Verhalten der Pikrate des kleinen Na- und des komplexen $N(C_2H_5)_2H_2$-Ions in Acetonitril und in den Ketonen. Die grösste Schwächung in der Dissoziation rufen

[1]) P. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 26. 1933. [2]) P. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 32. 1933.

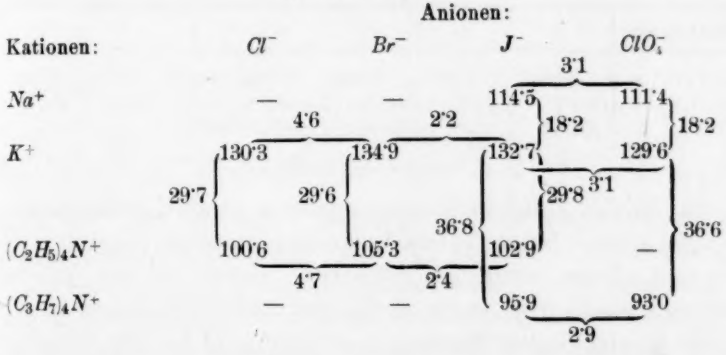
	CH_3OH, $\varepsilon = 31$, $v = 15030$ α	$C_6H_5NO_2$, $\varepsilon = 34{\cdot}5$, $v = 10900$ α
$N(C_2H_5)_4Pi$ . . .	0·9770	0·9762
$NaPi$	0·9773	0·397
$LiPi$	0·9799 ($LiCl$)	~ 0·047
$AgPi$	0·9677 ($AgNO_3$)	0·4156
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$.	0·9737	0·064

die differenzierenden Lösungsmittel bei den Chloriden der mono-, di- und trialkylierten Ammoniumbasen hervor.

Das in den Tabellen 1 bis 21 niedergelegte Beobachtungsmaterial ist ausreichend, um auch eine Prüfung auf die Gültigkeit des Kohlrauschschen Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Ionen in Hydrazin durchzuführen.

Prüfung des Kohlrauschschen Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Ionen in Hydrazin.

Tabelle 44.



Es ist augenscheinlich, dass auch in Hydrazin das Kohlrauschsche Grundgesetz innerhalb der Grenzen der experimentellen Fehler gilt. Dieser Nachweis hat insofern eine Bedeutung, als es sich um ein Ionisierungsmittel mit einer relativ hohen DK handelt: dadurch nähert sich Hydrazin in physikalischer Hinsicht dem Ionisierungsprototyp Wasser; andererseits aber, in chemischer Hinsicht, stellt Hydrazin ein vom Wassertypus gänzlich abweichendes Ionisierungsmittel mit eindeutig basischen Eigenschaften dar. Dass auch in anderen wasserunähnlichen Ionisierungsmitteln das Kohlrauschsche Gesetz gilt, haben wir noch unlängst für Nitromethan CH_3NO_2, Pyridin C_5H_5N,

Methyläthylketon $CH_3COC_2H_5$ und Acetonitril CH_3CN dartun können[1]).

Ein weiterer Fragenkomplex drängt sich nunmehr auf: wie können wir die einzelnen Ionenbeweglichkeiten in Hydrazinlösungen berechnen? Damit ist ursächlich die andere Frage verknüpft: gilt die WALDENsche Regel $\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$ in dem nivellierenden Lösungsmittel Hydrazin, wenn sie in dem nivellierenden Lösungsmittel Wasser versagt? Zuerst sollte unser „Schlüsselsalz" Tetraäthylammoniumpikrat auf seine Leitfähigkeit in Hydrazin geprüft werden, — es sei daran erinnert, dass gerade dieses Salz auch für wässerige Lösungen das Produkt $\lambda^t_\infty \cdot \eta^t = 0{\cdot}563 \pm 0{\cdot}004$ ergeben hatte[2]).

Tabelle 45. Tetraäthylammoniumpikrat
$C_6H_2(NO_2)_3O \cdot N(C_2H_5)_4$. $M = 358{\cdot}21$.

Das Salz ist in Hydrazin sehr leicht löslich, indem es bei geringeren Konzentrationen eine zitronengelbe, bei grösseren eine gelbrote Lösung gibt. Das Leitvermögen hält sich konstant. Eigenleitfähigkeit des Hydrazins $\varkappa_0 = 2{\cdot}67$ und $3{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$. Versuchstemperatur $t = 0°$.

Versuchsreihe:	*a*	*a*	*a*	*a*	*a*	*b*	*b*	*b*
$c \cdot 10^4 =$	0·4558	1·567	3·123	6·723	11·14	30·95	67·90	158·5
$\lambda_{beob} =$	261·5	250·1	240·0	223·7	211·1	182·4	161·6	141·2
$\lambda_{ber} =$	261·7	250·3	240·0	223·6	208·8	—	—	—

$$\lambda_{ber} = 275{\cdot}2 - 1990\sqrt{c}.$$

Das in den üblichen Lösungsmitteln normale Leitfähigkeitswerte liefernde, typisch binäre Tetraäthylammoniumpikrat zeigt in Hydrazin ein ganz abweichendes Verhalten. Schon bei der Anfangsverdünnung $v = 63{\cdot}1$ weist es eine auffallend hohe Leitfähigkeit ($\lambda = 141{\cdot}2$) auf, die bei der Endverdünnung ($v = 21\,940$) auf $\lambda = 261{\cdot}5$ angestiegen ist. Damit fällt es ganz aus der Reihe der übrigen binären Salze heraus, z. B. (bei $t = 0°$):

$$N(C_2H_5)_4J \ldots\ldots\ldots \quad c \cdot 10^4 = 1{\cdot}567, \quad \lambda = 66{\cdot}92,$$
$$N(C_2H_5)_4 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3, \quad c \cdot 10^4 = 1{\cdot}567, \quad \lambda = 250{\cdot}1.$$

Augenscheinlich ist aus dem sonst zweiionigen Salz ein vielwertiger neuer Elektrolyt geworden, und es kann nur das Anion $O'C_6H_2(NO_2)_3$ mit seinen NO_2-Gruppen sein, welches gegenüber dem

[1]) P. WALDEN und Mitarbeiter, vgl. Z. physikal. Ch. (A) **163**, 324. 1933; **160**, 354. 1932; **153**, 43. 1931; **144**, 305. 1929. [2]) P. WALDEN und ULICH, Z. physikal. Ch. (A) **114**, 312. 1924.

(basischen) Lösungsmittel Hydrazin zum Zentrum für neue Anionenbildung geworden ist, d. h. das einwertige Anion Pi' hat sich in ein mehrwertiges umgewandelt.

Tabelle 46.

Das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta$ bei 25° und 0° in Hydrazin (und Wasser).

Salz:	$t°$	η	λ_∞	$\lambda_\infty \cdot \eta$	$\frac{\lambda_\infty^{25} \cdot \eta}{\lambda_\infty^{0} \cdot \eta}$	In Wasser $t = 25°$, $\eta = 0{\cdot}00894$	
						λ_∞	$\lambda_\infty \cdot \eta$
$N(C_2H_5)_4Cl$	25	0·009049	100·6	0·909	1·044	109·3	0·977
	0	0·01314	66·3	0·871		—	—
	0	0·01368	66·3	0·907		—	—
$N(C_2H_5)_4J$	25	0·009049	102·9	0·931	1·041	109·8	0·981
	0	0·01314	68·1	0·895		—	—
	0	0·01368	68·1	0·931		—	—
$N(C_3H_7)_4J$	25	0·009049	95·9	0·868	1·032	86·9 (18°)	0·918
	0	0·01314	64·0	0·841		—	—
	0	0·01368	64·0	0·875		—	—
$N(C_3H_7)_4ClO_4$	25	0·009049	93·0	0·842	1·041	79·0 (18°)	0·834
	0	0·01314	61·5	0·808		—	—
	0	0·01368	61·5	0·841		—	—
KCl	25	0·009049	130·3	1·179	1·041	150·6	1·346
	0	0·01314	86·2	1·133		81 (0°)	1·451
	0	0·01368	86·2	1·179		—	—
$H_2N \cdot NH_2HCl$	25	0·009041	156·5	1·416	1·037	134·4	1·202
	0	0·01314	104·2	1·369	1·04 im Mittel	—	—
	0	0·01368	104·2	1·425		—	—
$N(C_2H_5)_4 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$	0	0·01368	275·2	3·762	—	53·4 (18°)	0·563

Das als „Schlüsselsalz" dienende Tetraäthylammoniumpikrat $N(C_2H_5)_4 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$ versagt also für Hydrazin als Solvens, es ergibt ausserordentlich hohe Leitfähigkeitswerte und weist auf die Bildung ungewöhnlicher stromleitender Komplexe in der Lösung hin. Daraus erwuchs als eine neue Aufgabe die experimentelle Untersuchung des Verhaltens von Nitroverbindungen überhaupt (vgl. die II. Mitteilung). Welche Zahlenwerte zeigt nun seinerseits das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta$ für die einzelnen Salze in Hydrazin?

Vergleicht man die beiden starken und nivellierenden Ionisierungsmittel Wasser und Hydrazin in bezug auf die Zahlenwerte der Produkte $\lambda_\infty \cdot \eta$ bei 25° miteinander, so findet man, dass, erstens, die Werte von $\lambda_\infty \cdot \eta$ in beiden Lösungsmitteln weit über die in den übrigen nichtwässerigen Medien ermittelten ($\lambda_v \cdot \eta = 0{\cdot}50$ bis $0{\cdot}55$ bis $0{\cdot}60$) hinausgehen, und zweitens, untereinander eine beachtenswerte Übereinstimmung erkennen lassen.

Prüft man den Einfluss der Temperatur auf die Grösse des Produktes $\lambda_\infty \cdot \eta$ in Hydrazin, so bereitet die Wahl des Viscositätswertes η (bei $t = 0°$) einige Schwierigkeiten. Die für 0° extrapolierte Viscosität führte oben zu dem Wert $\eta^0 = 0{\cdot}01314$, die mit dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit $c_t = 0{\cdot}0205$ von $\eta^{25} = 0{\cdot}009049$ auf 0° berechnete ergab $\eta^0 = 0{\cdot}01368$. Berechnet man für alle Salze das Produkt $\lambda^0_\infty \cdot 0{\cdot}01314$ und bildet den Quotienten $\lambda^{25}_\infty \cdot \eta : \lambda^0_\infty \cdot 0{\cdot}01314$, so findet man, dass übereinstimmend für die verschiedenen Elektrolyte der Wert 1·04 resultiert: der Temperatureinfluss ist für alle Salze praktisch gleich. Wendet man aber den Wert $\eta = 0{\cdot}01368$ an, so wird das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta$ für beide Temperaturen bei jedem einzelnen Salz gleichgross, d. h. das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta$ ist von der Temperatur unabhängig, ein Ergebnis, das für die nichtwässerigen Lösungsmittel Geltung hat (Walden 1906).

Zusammenfassung.

Erstmalig wird das wasserfreie Hydrazin auf seine Ionisierungstendenz eingehend untersucht:

1. Die Reinigung und Behandlung, sowie die physikalischen Konstanten dieses sehr empfindlichen Lösungsmittels werden mitgeteilt.

2. In einer Stickstoffatmosphäre werden bei 25° und 0° Leitfähigkeitsmessungen an typischen starken Salzen und an Mono- und Dicarbonsäuren durchgeführt; der Untersuchung wurden unterworfen: Tetraäthylammoniumchlorid, -bromid und -jodid; Tetrapropylammoniumjodid und -perchlorat, sowie die Chloride der mono-, di- und trialkylierten Ammoniumbasen und das Hydrazinchlorid selbst; ferner: Lithium-, Natrium- und Kaliumperchlorat; Kaliumchlorid, -bromid, -jodid und -chlorat; Natrium- und Cadmiumjodid. Als organische Halbelektrolyte wurden geprüft: Benzoesäure, Triphenylessigsäure, Fumar- und Maleinsäure.

3. Alle untersuchten Stoffe wiesen einen gleichartigen und regelmässigen Verlauf der λ, c-Kurven auf, das Quadratwurzelgesetz $\lambda_\infty = \lambda_v + a\sqrt{c}$ von Kohlrausch hat für alle gemessenen Elektrolyte seine Gültigkeit, eine Vorausberechnung der λ_∞-Werte kann auch nach der Ostwald-Walden-Bredig-Regel ausgeführt werden, wobei

4. die Grenzkonzentration c, unterhalb welcher das Kohlrausch-Gesetz gilt, sich nach der Gleichung $\frac{1}{c} = v = \left(\frac{273}{\varepsilon}\right)^3$ vorausberechnen lässt, wenn $\varepsilon =$ DK des Hydrazins bedeutet.

5. An den typischen binären Salzen lässt sich mittels der extrapolierten Grenzleitfähigkeiten λ_∞ die Gültigkeit des Kohlrauschschen

Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Ionen auch in Hydrazin deuten.

6. Mit Hilfe des klassischen Dissoziationsgrades $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ wird gezeigt, dass Hydrazin zu den sehr guten Ionisierungsmitteln gehört, und zwar ist es ein typisches nivellierendes Medium mit grosser dissoziierender Kraft, — bereits bei der Verdünnung $v = 375$ Liter sind alle untersuchten binären Elektrolyte, d. h. Salze wie Carbonsäuren, gleichstark dissoziiert, da der Dissoziationsgrad übereinstimmend $\alpha_{375} = 0{\cdot}935$ ist.

7. Die Konstanten a_{gef} der Grenzgeraden zeigen für alle genannten Elektrolyte in Hydrazin (bei 25°) einen um $a_{\text{gef}} = 140$ liegenden Wert; der nach der Theorie von DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER berechnete $a_{\text{D.-H.}}$-Wert weist kleinere Beträge auf, während der nach WALDEN berechnete $a_w = \frac{65{\cdot}7 \cdot n_1 \cdot n_2}{\varepsilon \cdot \eta} = 140{\cdot}4$ beträgt.

8. Eine eingehende Prüfung der NERNST-THOMSON-Regel an verschieden „starken" binären Elektrolyten zeigt, dass, die gleichen Dissoziationsgrade $\alpha_1 = \alpha_2 = \cdots$ const vorausgesetzt, die Beziehung $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = K$ praktisch ausreichend gilt für alle binären Salze bei hohen Verdünnungen in den nivellierenden Ionisierungsmitteln (z. B. in Wasser, aliphatischen Alkoholen, Hydrazin, Ammoniak, Pyridin), während in den differenzierenden Medien insbesondere die Salze des Lithiums, Silbers, sowie die Chloride der mono-, di- und trialkylierten Ammoniumbasen erhebliche Abweichungen bzw. Dissoziationsrückgänge ergeben.

9. Eine sogenannte GROTTHUSSsche Leitfähigkeit ist an Hydrazinsalzen in Hydrazin nicht erkennbar.

10. Die Chloride der mono-, di- und trialkylierten Ammoniumbasen erleiden in Hydrazin eine Solvolyse.

11. Hydrazin als Ionisierungsmittel schliesst sich auch darin dem Wasser an, dass es nahezu dieselben Zahlenwerte für das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta$ für alle Salze aufweist, in beiden Medien sind aber diese Werte viel zu gross.

12. Dem „Schlüsselsalz" Tetraäthylammoniumpikrat gegenüber verhält sich aber Hydrazin ganz abweichend vom Wasser, indem das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta = 3{\cdot}762$ gegenüber $0{\cdot}563$ in Wasser ist; das Pikration mit seinen Nitrogruppen hat also in Hydrazinlösung neue Zentren für Ionenbildung geliefert.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.

Mai 1933.

Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen ein-einwertiger Salze in Äthylalkohol.

Von

M. Barak und Sir Harold Hartley.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 5. 33.)

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche sind eine Fortsetzung der Untersuchung von COPLEY, MURRAY-RUST und HARTLEY[1]) über die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von ein-einwertigen Salzen in Äthylalkohol bei 25°. Sie wurden unternommen zwecks Beschaffung umfassenden Materials für den Vergleich des Verhaltens der Elektrolyte und der Ionenbeweglichkeiten in diesem Lösungsmittel mit denen in Wasser und Methylalkohol.

Die früheren Untersuchungen der Leitfähigkeit in Äthylalkohol sind von WALDEN[2]) und ULICH[3]) zusammenfassend behandelt worden. Die Ergebnisse verschiedener Experimentatoren differieren oft beträchtlich, und in vielen Fällen eignete sich die angewendete Versuchsmethode nicht für Messungen bei hohen Verdünnungen. Neuerdings haben GOLDSCHMIDT und seine Mitarbeiter[4]), THOMAS und MARUM[5]) sowie WALDEN, ULICH und LAUN[6]) Messungen an verdünnten Lösungen ausgeführt. GOLDSCHMIDTs Werte liefern nicht immer eine lineare Beziehung zwischen Λ_c und $c^{1/2}$, während die Punkte von THOMAS und MARUM gewöhnlich etwas streuen, doch besteht im allgemeinen zwischen diesen Ergebnissen und den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen gute Übereinstimmung.

Experimentelles.

Darstellung des Lösungsmittels. Äthylalkohol wurde nach dem von COPLEY, MURRAY-RUST und HARTLEY (loc. cit.) beschriebenen Verfahren gereinigt. Die spezifische Leitfähigkeit des so erhaltenen Materials schwankte zwischen $0{\cdot}2$

[1]) COPLEY, MURRAY-RUST und HARTLEY, J. chem. Soc. London **1930**, 2492. [2]) WALDEN, Das Leitvermögen der Lösungen, Bd. II, Leipzig 1924. [3]) ULICH, Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie 1926). [4]) GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Ch. **99**, 116. 1921. GOLDSCHMIDT und DAHLL, Z. physikal. Ch. **108**, 121. 1924. **114**, 1. 1925. [5]) THOMAS und MARUM, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 191. 1929. [6]) WALDEN, ULICH und LAUN, Z. physikal. Ch. **114**, 275. 1924.

und 0·5 rez. Megohm. Der Wassergehalt des Alkohols wurde viscosimetrisch bestimmt und die Viscosität der bestgetrockneten Proben betrug 0·01078 bei 25°, was mit den niedrigsten früher erhaltenen Werten befriedigend übereinstimmt.

Darstellung der Salze.

Lithiumsalze. Bromid und Jodid waren umkristallisierte Mercksche Präparate. Sie wurden bei 90° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Pikrat wurde aus Carbonat dargestellt, welches aus Lithiumnitrat durch Fällung mit Ammoniumcarbonat gewonnen war. Getrocknet wurde es bei 120° im Luftbade.

Natriumsalze. Chlorid, Jodid, Nitrit und Chlorat waren umkristallisierte Mercksche Präparate. Chlorid und Chlorat wurden bei 120° im Luftbade getrocknet, das Nitrit bei 150° im Stickstoffstrome in einem verschliessbaren Richardsschen Rohre, und das Jodid bei 90° über Phosphorpentoxyd. Volumetrische Analyse des Jodids ergab dessen Äquivalent zu 150·10 (theor. 149·95). Natriumäthylat wurde in Lösung durch Lösen von reinem Natrium — unter hochsiedendem Paraffin geschmolzen und in trockene enge Glasröhrchen aufgesaugt — in Alkohol dargestellt, Natriumäthylcarbonat nach der von Faurholt[1]) beschriebenen Methode durch Einleiten von Kohlendioxyd in eisgekühlte Natriumäthylatlösung und Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz.

Kaliumbromid. Verwendet wurde ein umkristallisiertes Präparat von Kahlbaum, bis zur Gewichtskonstanz bei 120° im Luftbade getrocknet.

Ammonium- und Tetraäthylammoniumsalze. Diese wurden dargestellt und getrocknet nach den von Unmack, Bullock, Murray-Rust und Hartley[2]) beschriebenen Verfahren.

Rhodanide. Sie wurden dargestellt und getrocknet nach den Angaben von Unmack, Murray-Rust und Hartley[3]).

Leitfähigkeitsmessungen.

Das allgemeine Verfahren war das von Frazer und Hartley[4]) beschriebene mit der verbesserten Widerstandsbestimmung nach Murray-Rust und Hartley[5]). Die Leitfähigkeitszelle, ähnlich der von Hartley und Barrett[6]), besteht aus einem Borosilicatgefäss von 250 cm³ mit aufgeschliffener Kappe, durch welche die die Platinelektroden tragenden beiden Röhren eingeschmolzen geführt sind. Die Elektroden sind mit grauem Platin überzogen und stehen senkrecht in der Zelle; fixiert sind sie durch vier an ihre Ecken angeschmolzene kurze Glasstäbe, so dass sie durch Drehung der Kappe zur Rührung der Lösung benutzt werden können, ohne dass Verunreinigung durch Luftzutritt erfolgt.

Bei jeder Versuchsreihe wurde wie folgt verfahren. Man wog die Zelle leer und nach Füllung mit 200 cm³ reinen Lösungsmittels, brachte sie in den Thermo-

---

[1]) Faurholt, Z. physikal. Ch. **126**, 72. 1927. [2]) Unmack, Bullock, Murray-Rust und Hartley, Pr. Roy. Soc. (A) **132**, 427. 1931. [3]) Unmack, Murray-Rust und Hartley, Pr. Roy. Soc. (A) **127**, 228. 1930. [4]) Frazer und Hartley, Pr. Roy. Soc. (A) **109**, 351. 1925. [5]) Murray-Rust und Hartley, Pr. Roy. Soc. (A) **126**, 84. 1929. [6]) Hartley und Barrett, J. chem. Soc. London **1913**, 789.

staten von 25° und mass die Leitfähigkeit des Alkohols. Inzwischen war eine Lösung des zu untersuchenden Salzes nach Gewicht hergestellt worden, in einer passenden Konzentration von etwa 0·01 norm. Diese wurde in Teilen mittels einer Wägepipette durch eine kleine Öffnung der Zellkappe dem Lösungsmittel zugesetzt; nach jeder Zugabe wurde die Lösung durch Drehen der Elektroden gerührt, bis die Leitfähigkeit einen konstanten Wert erreicht hatte. Im ganzen wurden sechs oder sieben Zugaben gemacht, welche zusammen ein Konzentrationsgebiet von 0·00001 bis 0·0015 norm. umfassten, die bekannten Gewichtskonzentrationen wurden auf räumliche unter Gleichsetzung der Dichte der Lösungen mit der des reinen Methylalkohols ($d^{25}=0{\cdot}7851$) umgerechnet.

Der Vorzug dieses Verfahrens liegt darin, dass die für die Leitfähigkeit des Lösungsmittels anzubringende Korrektur unmittelbar vor der Messung der höchstverdünnten Lösung bestimmt und die Lösung völlig gegen Luftzutritt geschützt wird. Auch werden die durch Absorption an den Elektroden verursachten Fehler durch die Grösse des Volumens der Lösung vermindert.

Die Zellkonstante ergab sich durch Messungen des Widerstandes einer Reihe verdünnter wässeriger Lösungen von Kaliumchlorid bei 18° in genau der oben beschriebenen Weise. Ihr Wert, nach den Leitfähigkeitsdaten von Kohlrausch und Maltby berechnet, betrug 0·038224 als Mittel von sechs im Verlaufe der Untersuchung gemessenen Reihen, welches weniger als 0·05% vom Mittelwert jeder einzelnen Serie abwich.

Zu Beginn der Untersuchung wurde ein erschöpfender Vergleich zwischen den Resultaten durchgeführt, welche mit dem von Frazer und Hartley (loc. cit.) benutzten Siemens-Schuckert-Unterbrecher und dem bei späteren Messungen verwendeten Röhrensender erhalten wurden. Tabelle 1 zeigt die Werte der Äquivalentleitfähigkeit Λ_c von Kaliumchloridlösungen in Methylalkohol, welche mit dem Röhrensender erhalten wurden und (4. Kolumne) die korrespondierenden Werte, welche nach Frazer und Hartleys Zahlen mittels der diese

Tabelle 1.

Serie	$c \cdot 10^4$	$100\,c^{1/2}$	Λ_c (beob.)	Λ_c (F. u. H.)	Δ
A	1·2110	1·100	102·24	102·23	+ 0·01
	2·3445	1·530	101·19	101·11	+ 0·08
	4·2401	2·059	99·71	99·73	− 0·02
	6·9612	2·638	98·19	98·22	− 0·03
	8·9975	3·000	97·29	97·27	+ 0·02
	12·9209	3·594	95·76	95·72	+ 0·04
B	0·2358	0·486	103·21	103·83	− 0·62
	0·4637	0·681	103·12	103·32	− 0·20
	0·7658	0·875	102·77	102·82	− 0·05
	1·3667	1·169	102·08	102·05	+ 0·03
	1·8143	1·346	101·60	101·59	+ 0·01
	2·5503	1·597	100·97	100·93	+ 0·04

darstellenden Gleichung $105{\cdot}07 = \Lambda_c + 261 \cdot c^{1/2}$ interpoliert sind. Der Unterschied beider Reihen steht in der letzten Kolumne (Δ) der Tabelle.

Mit Ausnahme der beiden höchstverdünnten Lösungen der Reihe B war die Übereinstimmung mit den Resultaten von FRAZER und HARTLEY, wie man sieht, gut innerhalb des Versuchsfehlers, dessen Grösse zu nicht mehr als 0·1 % berechnet wurde. Die Abweichung der Werte von der linearen Beziehung für Lösungen von geringerer Konzentration als 0·0001 norm. ist auch in anderen Fällen gefunden worden und soll in einem späteren Abschnitte besprochen werden.

Weiterhin geht die gute Übereinstimmung der beiden Messverfahren aus den Werten für Kaliumrhodanid hervor, da MURRAY-RUSTS mit dem Unterbrecher erhaltene Resultate in den späteren Messungen mit dem Röhrensender, wie sie in Tabelle 2 angeführt sind, wiedergefunden wurden.

Der Einfluss von Wasserzusätzen auf die Leitfähigkeit der meisten untersuchten Salze wurde durch Zufügen einer kleinen Wassermenge am Ende der Messungsreihe bestimmt, wenn die Salzkonzentration ungefähr 0·0014 norm. betrug.

Die Messungen wurden bei $25 \pm 0{\cdot}005°$ ausgeführt, die Laboratoriumstemperatur auf etwa 22° gehalten.

Versuchsergebnisse.

In Tabelle 2 sind die Werte der Äquivalentleitfähigkeit bei wechselnden Konzentrationen mitgeteilt. Alle untersuchten Salze befolgen die lineare Beziehung $\Lambda_c = \Lambda_0 - x \cdot c^{1/2}$ im Konzentrationsgebiet 0·0001 bis 0·0014 norm.; und die graphisch gefundenen Werte von Λ_0 und x sind in der 1. Kolumne angegeben. Kolumne 2 gibt die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ des Lösungsmittels in reziproken Megohm an. Die Lösungsmittelkorrektur wurde, mit Ausnahme des Natriumäthylats, durch Subtraktion dieses Wertes $\varkappa$ von der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung angebracht. Kolumne 3 enthält die Werte von $c \cdot 10^4$, wo c Grammäquivalente im Liter bedeutet, berechnet unter der Annahme der Gleichheit der Dichten von Lösung und reinem Lösungsmittel. In Kolumne 4 steht der Wert $100 \cdot c^{1/2}$, in Kolumne 5 die beobachtete Leitfähigkeit Λ_c und in Kolumne 6 der Unterschied D des beobachteten Λ_c gegen den Wert, welcher mit den in Kolumne 1 angeführten Grössen von Λ_0 und x berechnet ist. Unabhängige Messreihen für jedes Salz sind mit a, b, c usw. bezeichnet.

Tabelle 2.

	x	$c \cdot 10^4$	$100\,c^{1/2}$	Λ_c	D
Natriumchlorid.					
Serie (a)	0·03	1·1155	1·056	40·34	− 0·08
		2·0450	1·430	39·68	± 0·00
		3·3894	1·841	38·89	+ 0·02
		4·6067	2·146	38·30	+ 0·03
		6·8905	2·625	37·33	± 0·00
H_2O 0·5 %		6·8670	2·624	37·45	+ 0·11
Serie (b)	0·025	0·8109	0·901	40·55	− 0·18
		1·8724	1·368	39·84	+ 0·03
		2·8175	1·678	39·24	+ 0·05
		3·9724	1·993	38·63	+ 0·06
		5·8098	2·410	37·78	+ 0·03
Serie (c)	0·024	0·8411	0·917	40·53	− 0·16
$\Lambda_0 = 42{\cdot}50$		2·2433	1·498	39·55	± 0·00
$x = 197$		3·2473	1·802	38·96	+ 0·02
		7·0647	2·658	37·26	± 0·00
Natriumbromid.					
Serie (a)	0·020	1·1958	1·094	38·83	− 0·01
		2·3187	1·523	38·18	+ 0·03
		4·1632	2·041	37·34	+ 0·03
		6·8145	2·611	36·41	+ 0·01
		9·7642	3·125	35·58	+ 0·01
		12·9268	3·596	34·86	+ 0·05
H_2O 0·5 %		12·8857	3·592	34·88	+ 0·06
Serie (b)	0·032	0·9012	0·949	38·98	± 0·00
$\Lambda_0 = 40{\cdot}60$		1·7326	1·316	38·48	± 0·00
$x = 161$		3·6039	1·898	37·55	+ 0·01
		6·4714	2·544	36·48	− 0·02
		9·1173	3·019	35·73	− 0·01
		12·7366	3·570	34·89	+ 0·04
Kaliumbromid.					
Serie (a)	0·027	1·1839	1·088	45·39	− 0·03
		2·3382	1·529	44·43	+ 0·05
		4·1992	2·049	43·19	+ 0·05
		5·5820	2·362	42·44	+ 0·04
		6·7780	2·604	41·88	+ 0·05
H_2O 0·5 %		6·7558	2·600	42·05	+ 0·21
Serie (b)	0·022	1·1179	1·070	45·32	− 0·14
$\Lambda_0 = 48{\cdot}00$		2·0246	1·423	44·57	− 0·06
$x = 237$		3·1207	1·766	43·80	− 0·01
		4·3407	2·083	43·06	± 0·00
		5·7778	2·404	42·29	− 0·01
		8·3157	2·884	41·15	− 0·01

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	x	$c \cdot 10^4$	$100\,c^{1/2}$	Λ_c	D
Lithiumjodid.					
Serie (a)	0·027	1·0055	1·003	41·84	− 0·02
		1·9546	1·398	41·27	+ 0·03
		3·7194	1·928	40·44	+ 0·03
		6·8514	2·617	39·33	− 0·01
		9·2873	3·047	38·66	− 0·01
		13·0602	3·614	37·84	+ 0·06
Serie (b)	0·021	1·2361	1·110	41·67	− 0·02
$\Lambda_0 = 43{\cdot}43$		2·5388	1·594	40·95	+ 0·02
$x = 156$		4·7014	2·168	40·07	+ 0·03
		7·7411	2·782	39·07	− 0·01
		10·6488	3·263	38·34	+ 0·01
		14·8953	3·860	37·44	+ 0·02
Natriumjodid.					
Serie (a)	0·073	1·1244	1·058	45·42	− 0·01
		2·1949	1·480	44·70	+ 0·01
		4·0763	2·020	43·74	+ 0·01
		7·2912	2·700	42·54	± 0·00
		10·5531	3·248	41·59	+ 0·02
		14·9305	3·864	40·56	+ 0·07
Serie (b)	0·024	1·0503	1·025	45·45	− 0·04
$\Lambda_0 = 47{\cdot}29$		2·0349	1·427	44·80	+ 0·02
$x = 176$		3·8727	1·958	43·86	+ 0·03
		6·4422	2·538	42·84	+ 0·02
		8·8617	2·977	42·05	± 0·00
		12·3584	3·516	41·15	+ 0·05
Lithiumrhodanid.					
Serie (a)	0·024	1·3366	1·156	42·53	+ 0·01
		2·7225	1·650	41·69	+ 0·01
		5·6590	2·379	40·42	− 0·01
		9·2238	3·037	39·29	− 0·02
		11·9413	3·456	38·59	− 0·01
		16·7399	4·092	37·56	+ 0·06
Serie (b)	0·024	0·9561	0·978	42·79	− 0·04
$\Lambda_0 = 44{\cdot}50$		2·0722	1·440	42·07	+ 0·03
$x = 171$		4·5916	2·142	40·88	+ 0·04
		8·5382	2·922	39·51	+ 0·01
		12·5706	3·546	38·47	+ 0·03
		16·4626	4·057	37·63	+ 0·07
Natriumrhodanid.					
Serie (a)	0·033	1·4544	1·206	45·55	+ 0·01
		2·7780	1·666	44·75	+ 0·05
		4·6311	2·152	43·83	+ 0·02
		7·3799	2·717	42·78	± 0·00
		9·7054	3·115	42·05	± 0·00
		14·0826	3·753	40·91	+ 0·03

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	x	$c \cdot 10^4$	$100\, c^{1/2}$	Λ_c	D
Natriumrhodanid (Fortsetzung).					
Serie (b)	0·033	1·4640	1·210	45·53	− 0·01
$\Lambda_0 =$ 47·75		2·6872	1·639	44·77	+ 0·02
$x = 183$		4·6082	2·147	43·81	− 0·01
		7·0776	2·661	42·86	+ 0·02
		9·9225	3·151	44·94	− 0·04
		13·3590	3·655	40·98	− 0·08
Kaliumrhodanid.					
Serie (a)	0·020	1·0126	1·005	48·87	− 0·09
$\Lambda_0 =$ 51·05		2·1093	1·452	48·05	+ 0·02
$x = 208$		4·3025	2·074	46·74	± 0·00
(Werte von		8·3776	2·894	44·97	− 0·06
MURRAY-RUST)		12·0598	3·472	43·77	− 0·06
		16·9494	4·117	42·47	− 0·02
Rubidiumrhodanid.					
Serie (a)	0·060	0·8474	0·924	50·56	− 0·06
		1·8217	1·349	49·62	+ 0·02
		3·6910	1·924	48·27	+ 0·02
		3·9489	2·636	46·52	− 0·03
		10·0145	3·164	45·23	+ 0·02
		12·8557	3·723	43·97	− 0·02
Serie (b)	0·026	0·9102	0·954	50·39	− 0·15
$\Lambda_0 =$ 52·80		1·8055	1·343	49·59	− 0·03
$x = 237$		3·3162	1·821	48·51	+ 0·03
		7·0125	2·648	46·50	− 0·02
		9·8148	3·132	45·37	− 0·01
		13·5245	3·677	44·12	+ 0·03
Caesiumrhodanid.					
Serie (a)	0·091	0·7485	0·865	52·12	− 0·19
		1·5640	1·250	51·20	− 0·03
		3·1996	1·789	49·73	± 0·00
		4·7786	2·186	48·60	− 0·02
		6·6690	2·587	47·47	− 0·03
		9·3168	3·053	46·19	− 0·01
Serie (b)	0·138	1·1352	1·065	51·70	− 0·05
$\Lambda_0 =$ 54·72		1·9731	1·404	50·85	+ 0·05
$x = 279$		3·2141	1·793	49·78	+ 0·06
		4·6922	2·166	48·73	− 0·05
		6·2913	2·508	47·77	+ 0·05
		9·0643	3·010	46·35	+ 0·03
Ammoniumrhodanid.					
Serie (a)	0·027	1·0658	1·032	46·46	− 0·06
		2·4171	1·554	45·59	+ 0·02
		4·5813	2·140	44·52	+ 0·01
		7·8595	2·803	43·28	− 0·02
		10·2266	3·197	42·57	+ 0·01
		13·9308	3·732	41·62	+ 0·01

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	x	$c \cdot 10^4$	$100\,c^{1/2}$	Λ_c	D
Ammoniumrhodanid (Fortsetzung).					
Serie (b)	0·042	1·1265	1·061	46·46	− 0·01
$\Lambda_0 =$ 48·40		2·4405	1·562	45·62	+ 0·06
$x =$ 182		4·3013	2·074	44·67	+ 0·04
		7·3744	2·716	43·46	± 0·00
		10·0225	3·165	42·66	+ 0·02
		14·0729	3·751	41·63	+ 0·06
Ammoniumnitrat.					
Serie (a)	0·020	0·9102	0·954	45·13	− 0·15
		2·0710	1·439	44·12	− 0·03
		4·1657	2·040	42·75	± 0·00
		8·0394	2·835	40·85	− 0·04
		11·5429	3·397	39·57	− 0·11
		15·5168	3·937	38·38	+ 0·03
Serie (b)	0·022	0·9310	0·965	45·21	− 0·04
$\Lambda_0 =$ 47·50		1·7414	1·319	44·46	+ 0·03
$x =$ 233		3·2752	1·810	43·31	+ 0·02
		6·7823	2·604	41·43	± 0·00
		9·6031	3·098	40·28	− 0·02
		13·0324	3·610	39·12	+ 0·03
Lithiumpikrat					
Serie (a)	0·024	0·6884	0·830	40·29	+ 0·04
		1·4830	1·247	39·71	+ 0·09
		2·8023	1·673	38·92	+ 0·05
		5·6041	2·366	37·74	± 0·00
		7·5788	2·753	37·07	− 0·04
		10·9485	3·309	36·17	− 0·04
Serie (b)	0·024	1·1962	1·094	39·84	+ 0·02
$\Lambda_0 =$ 41·60		2·2261	1·492	39·17	± 0·00
$x =$ 163		4·2384	2·059	38·25	+ 0·01
		8·2410	2·871	36·89	− 0·03
		11·6950	3·420	36·01	− 0·02
		15·9556	3·995	35·10	+ 0·01
H_2O 0·5 %		15·9070	3·989	35·04	− 0·06
Natriumpikrat.					
Serie (a)	0·022	0·7000	0·837	43·22	− 0·09
		1·3426	1·159	42·40	+ 0·05
		2·4368	1·561	41·12	− 0·03
		4·5816	2·140	39·48	+ 0·06
		6·5445	2·558	38·16	− 0·02
		9·2322	3·038	36·75	± 0·00
H_2O 0·17 %		9·2236	3·037	36·82	+ 0·07
Serie (b)	0·031	1·0160	1·008	42·77	− 0·03
		2·0372	1·427	41·57	+ 0·02
		3·5825	1·893	40·18	+ 0·02
		6·7262	2·592	38·03	− 0·04
		9·0322	3·005	36·85	± 0·00
		12·4062	3·522	35·74	+ 0·44

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	x	$c \cdot 10^4$	$100\,c^{1/2}$	Λ_c	D
Natriumpikrat (Fortsetzung).					
Serie (c)	0·022	0·1997	0·447	43·81	− 0·66
$\Lambda_0 = 45·80$		0·3218	0·567	43·64	− 0·47
$x = 298$		0·5330	0·730	43·45	− 0·17
		0·7899	0·889	43·06	− 0·09
		1·4783	1·215	42·24	+ 0·06
H_2O 0·5 %		1·4736	1·212	42·11	− 0·08
Ammoniumperchlorat.					
Serie (a)	0·140	1·2283	1·109	50·38	− 0·26
		2·4802	1·575	49·70	+ 0·05
		4·8924	2·211	48·35	+ 0·06
		7·8011	2·793	47·08	+ 0·03
		11·5419	3·397	45·84	+ 0·08
		16·0134	4·001	44·65	+ 0·17
Serie (b)	0·092	1·0760	1·037	50·61	− 0·18
		2·2818	1·510	49·70	− 0·08
		4·5533	2·133	48·37	− 0·09
		7·2740	2·696	47·16	− 0·10
		9·9269	3·151	46·21	− 0·08
		12·5829	3·685	45·12	− 0·03
Serie (c)	0·027	0·9947	0·997	50·83	− 0·05
$\Lambda_0 = 53·0$		2·1731	1·474	49·91	− 0·16
$x = 213$		4·5265	2·128	48·52	+ 0·05
		7·8058	2·794	47·08	+ 0·05
		10·7749	3·282	46·05	+ 0·04
		14·8489	3·853	44·87	+ 0·08
H_2O 0·08 %		14·8430	3·852	44·88	+ 0·08
H_2O 0·16 %		14·8350	3·851	44·86	+ 0·06
Tetraäthylammoniumchlorid.					
Serie (a)	0·042	0·8989	0·948	49·38	− 0·17
		1·9427	1·394	48·40	− 0·04
		2·6768	1·918	47·10	− 0·04
		7·0071	2·647	45·22	− 0·12
		10·7090	3·273	43·69	− 0·09
		14·8986	3·860	42·27	− 0·06
H_2O 0·5 %		14·8810	3·857	42·01	− 0·32
Serie (b)	0·027	1·0790	1·038	49·82	− 0·01
$\Lambda_0 = 51·90$		1·9312	1·389	48·01	+ 0·05
$x = 248$		3·6191	1·902	47·25	+ 0·07
		6·3544	2·521	45·66	+ 0·01
		9·1687	3·038	44·40	+ 0·01
		12·5154	3·529	43·15	± 0·00

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	x	$c \cdot 10^4$	$100\,c^{1/2}$	Λ_c	D
Tetraäthylammoniumbromid.					
Serie (a)	0·110	0·9713	0·986	51·43	− 0·08
		1·9602	1·400	40·33	± 0·00
		3·4910	1·868	49·01	+ 0·01
		5·5418	2·354	47·59	− 0·02
		7·6161	2·760	46·41	− 0·04
		11·0963	3·331	44·80	− 0·03
Serie (b)	0·022	0·7951	0·892	51·62	− 0·14
$\Lambda_0 = 54·32$		1·6596	1·288	50·64	− 0·01
$x = 285$		3·4835	1·867	49·06	+ 0·06
		6·7431	2·596	46·92	± 0·00
		9·2092	3·036	45·69	+ 0·02
		12·7131	3·565	44·22	+ 0·06
H_2O 0·15 %		12·7040	3·564	44·12	− 0·04
Tetraäthylammoniumjodid.					
Serie (a)	0·033	0·9937	0·997	53·61	− 0·45
		2·0268	1·423	52·37	− 0·31
		4·0615	2·015	50·48	− 0·27
		6·2432	2·498	48·90	− 0·28
		7·8923	2·809	47·89	− 0·28
		11·5738	3·401	46·04	− 0·21
Serie (b)	0·185	0·8301	0·911	54·14	− 0·20
		1·7926	1·339	52·97	+ 0·02
		3·2966	1·816	51·44	+ 0·04
		5·3831	2·320	49·76	± 0·00
		7·0958	2·664	48·62	− 0·02
		10·1243	3·181	46·97	+ 0·01
Serie (c)	0·129	0·6884	0·830	54·32	− 0·28
		1·3115	1·145	53·52	− 0·06
		2·4522	1·565	52·26	+ 0·05
		4·5041	2·121	50·95	+ 0·04
		6·3606	2·522	49·10	± 0·00
		8·3027	2·881	47·94	± 0·00
Serie (d)	0·022	1·1879	1·090	54·07	+ 0·31
$\Lambda_0 = 57·3$		2·1136	1·454	52·91	+ 0·54
$x = 325$		3·9417	1·986	51·11	+ 0·26
		7·9330	2·817	48·32	+ 0·18
		11·4134	3·377	46·48	+ 0·16
		15·1720	3·895	44·87	+ 0·23
H_2O 0·5 %		15·1270	3·889	44·75	+ 0·09
Tetraäthylammoniumpikrat.					
Serie (a)	0·065	0·7878	0·888	52·39	− 0·10
		1·6578	1·288	51·35	− 0·03
		3·0511	1·746	50·11	± 0·00
		4·6258	2·150	48·96	− 0·03
		6·3331	2·516	47·94	− 0·04
		9·4275	3·070	46·45	± 0·00
H_2O 0·5 %		9·4020	3·066	46·00	− 0·46

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	x	$c \cdot 10^4$	$100\,c^{1/2}$	Λ_c	D
Tetraäthylammoniumpikrat (Fortsetzung).					
Serie (b)	0·022	0·6635	0·815	52·52	− 0·17
$\Lambda_0 = 54{\cdot}95$		1·4581	1·207	51·58	− 0·03
$x = 277$		2·5175	1·586	50·58	+ 0·02
		3·8491	1·962	49·56	+ 0·03
		5·1985	2·280	48·65	+ 0·02
		7·1345	2·670	47·57	+ 0·02
H_2O 0·04 %		7·1336	2·670	47·52	− 0·03
H_2O 0·08 %		7·1312	2·670	47·46	− 0·09
H_2O 0·16 %		7·1288	2·670	47·33	− 0·22
H_2O 0·48 %		7·1160	2·668	47·03	− 1·00
Tetraäthylammoniumnitrat.					
Serie (a)	0·031	0·9411	0·970	53·36	− 0·05
		2·0266	1·425	52·09	− 0·01
		4·5360	2·135	49·97	− 0·08
		8·7793	2·963	47·57	− 0·10
		12·3914	3·520	45·97	− 0·09
		16·8843	4·109	44·38	+ 0·01
H_2O 0·2 %		16·8640	4·106	44·31	− 0·06
Serie (b)	0·024	0·9608	0·980	53·48	+ 0·10
$\Lambda_0 = 56{\cdot}20$		1·8009	1·342	52·48	+ 0·14
$x = 288$		3·4398	1·855	50·97	+ 0·11
		6·6588	2·580	48·77	± 0·00
		9·0158	3·003	47·55	± 0·00
		11·4760	3·388	46·45	+ 0·01
H_2O 0·5 %		11·4390	3·382	46·15	− 0·41
Tetraäthylammoniumperchlorat.					
Serie (a)	0·022	1·1995	1·095	57·73	− 0·07
		2·0063	1·368	56·43	− 0·18
		3·0547	1·747	54·93	− 0·02
		4·0853	2·021	53·71	− 0·04
		6·2611	2·502	51·51	− 0·13
H_2O 0·075 %		6·2589	2·502	51·47	− 0·17
H_2O 0·40 %		6·2490	2·500	51·28	− 0·36
Serie (b)	0·020	0·8042	0·897	58·61	− 0·06
$\Lambda_0 = 62{\cdot}6$		1·6116	1·270	57·11	+ 0·07
$x = 438$		2·7978	1·672	55·38	− 0·33
		3·9693	1·992	54·03	+ 0·15
		5·4786	2·341	52·44	+ 0·09
Natriumchlorat.					
Serie (a)	0·031	0·7014	0·838	45·29	− 0·20
		1·3334	1·154	44·50	− 0·05
		2·4893	1·578	43·28	± 0·00
		3·6556	1·912	42·27	− 0·01
		5·2609	2·293	41·11	− 0·03
		7·6165	2·760	39·71	− 0·04
H_2O 0·5 %		7·5950	2·757	39·98	+ 0·22

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	x	$c \cdot 10^4$	$100\,c^{1/2}$	Λ_c	D
Natriumchlorat (Fortsetzung).					
Serie (b)	0·089	0·8585	0·926	45·19	− 0·04
$\Lambda_0 = 48·00$		1·8179	1·349	44·10	+ 0·13
$x = 299$		3·0199	1·738	42·85	+ 0·05
		5·2085	2·282	41·22	+ 0·04
		7·6997	2·775	39·73	+ 0·03
Natriumnitrit.					
Serie (a)	0·044	0·9036	0·953	41·74	− 0·30
		1·8171	1·348	40·98	− 0·02
		3·0101	1·735	39·97	+ 0·04
		4·3536	2·086	39·02	+ 0·03
		6·2478	2·499	37·87	− 0·01
Serie (b)	0·024	1·0092	1·004	41·82	− 0·08
$\Lambda_0 = 44·60$		2·0688	1·438	40·82	+ 0·09
$x = 269$		4·0671	2·017	39·28	+ 0·11
		6·9145	2·630	37·57	+ 0·04
		10·0148	3·164	36·10	+ 0·01
		13·5875	3·686	34·74	+ 0·06
Natriumäthylat.					
Serie (a)	0·029	1·3217	1·150	38·64	− 1·27
		2·4276	1·559	38·70	− 0·46
		4·3498	2·086	38·12	− 0·08
		7·2993	2·702	37·08	± 0·00
		11·3052	3·362	35·88	± 0·00
		13·8929	3·727	35·21	− 0·01
Serie (b)	0·036	1·2414	1·114	38·12	− 1·85
$\Lambda_0 = 42·00$		2·3696	1·539	38·48	− 0·72
$x = 182$		4·6344	2·152	37·91	− 0·17
		7·8949	2·810	36·89	− 0·02
		10·1537	3·186	36·20	± 0·00
		15·2329	3·903	34·93	+ 0·03
Natriumäthylcarbonat.					
Serie (a)	0·024	0·9072	0·952	36·54	− 0·29
		1·7344	1·315	35·58	− 0·03
		3·3561	1·833	33·89	+ 0·04
		4·5300	2·128	32·86	± 0·00
		6·3413	2·518	31·52	− 0·02
H_2O 0·13 %		6·3377	2·517	31·61	+ 0·07
Serie (b)	0·030	0·7186	0·848	36·87	− 0·31
$\Lambda_0 = 40·05$		1·9903	1·411	35·33	+ 0·05
$x = 338$		3·0013	1·732	34·24	+ 0·02
		4·3084	2·076	33·05	+ 0·02
		6·4624	2·542	31·43	− 0·03

Besprechung der Ergebnisse.

Von allen untersuchten Salzen war Tetraäthylammoniumjodid das einzige, bei dem Schwierigkeiten für die Erhaltung übereinstimmender Werte gefunden wurden. Von vier damit aufgenommenen Messungsreihen stimmten zwei gut miteinander überein, und deren Werte lagen zwischen denen der beiden anderen. Der Wert 57·3 für Λ_0 stimmt gut mit dem von PHILIP und COURTMAN[1]) (57·1).

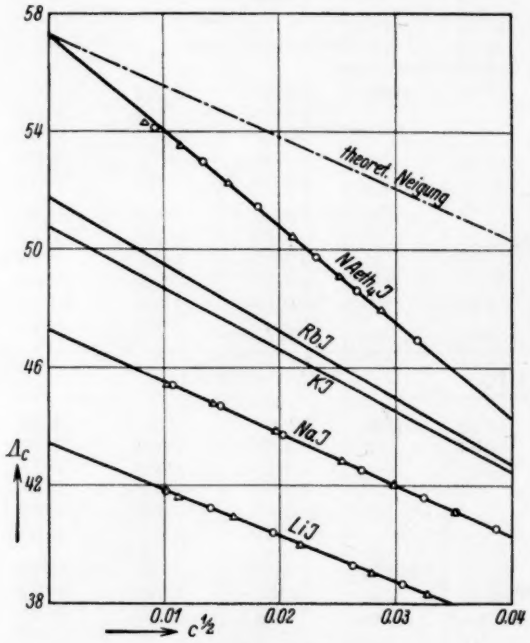


Fig. 1. Jodide.

In anderen Fällen ist die Übereinstimmung der einzelnen Serien gut, und die Differenzen der letzten Kolumne in Tabelle 2 zeigen, dass innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes zwischen Λ_c und $c^{1/2}$ genauer linearer Zusammenhang besteht. In den höchstverdünnten Lösungen findet sich eine Tendenz zum Abfall von Λ_c unter die Gerade, wie man aus der letzten Kolumne der Tabelle 2 oder aus den Fig. 1, 2 und 3 ersehen kann, in denen die Ergebnisse für Rhodanide, Jodide und Tetraäthylammoniumsalze graphisch dargestellt sind.

[1]) PHILIP und COURTMAN, J. chem. Soc. London **1910**, 97.

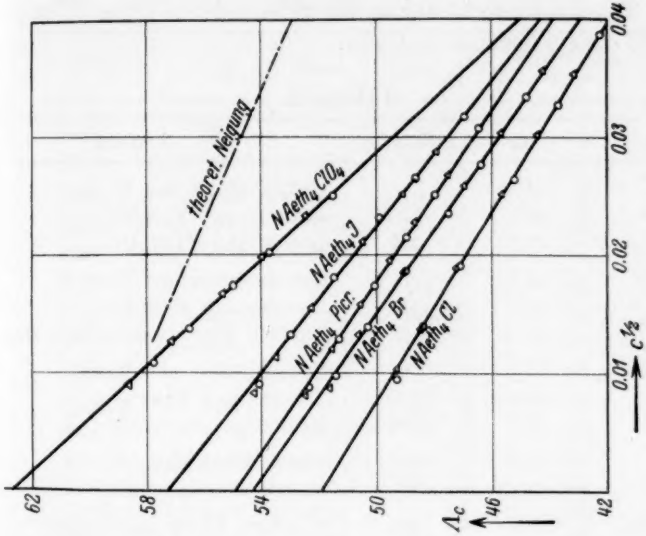


Fig. 3. Tetraäthylammoniumsalze.

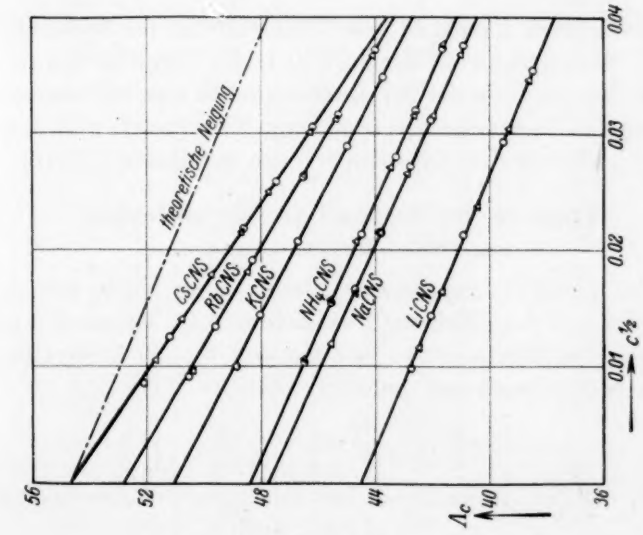


Fig. 2. Rhodanide.

Den einzelnen Messungsreihen entsprechen die verschiedenen Zeichen in den Linien, und der nach der Theorie von DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER berechnete mittlere Verlauf von $\Lambda_c : c^{1/2}$ ist durch die punktierte Linie dargestellt.

Wie Tabelle 3 zeigt, stehen die Resultate in guter Übereinstimmung mit denen neuerer Autoren.

Tabelle 3.

Salz	Λ_0	x (Neigung)	Autoren
NaCl	44·3	—	Goldschmidt und Dahll[1]).
	43·0	191	Thomas und Marum[2]).
	42·5	197	Barak und Hartley.
NaBr	44·4	—	Goldschmidt und Dahl[1]).
	44·9	192	Thomas und Marum[2]).
	44·85	192	Copley, Murray-Rust und Hartley.
NaJ	47·8	—	Goldschmidt und Dahl[1]).
	47·8	179	Thomas und Marum[2]).
	47·3	176	Barak und Hartley.
NaPikr	45·8	218	Thomas und Marum[2]).
	45·8	298	Barak und Hartley.
NÄth$_4$Pikr	51·5	247	Walden, Ulich und Laun[3]).
	54·95	247	Barak und Hartley.

Als theoretisch interessanteste Punkte treten im Zusammenhang mit diesen Messungsergebnissen hervor: 1. der Vergleich des für jedes Salz beobachteten Verlaufes der Leitfähigkeitskurve mit dem aus der Debye-Hückel-Onsagerschen Gleichung berechneten und 2. die für die Beweglichkeit der verschiedenen Ionen gefundenen Werte.

Vergleich der Resultate mit der Gleichung von Debye-Hückel-Onsager.

Tabelle 4 gibt die experimentell bestimmten Werte von Λ_0 (Kolumne 2) und x — die „Neigung" — (Kolumne 3); Kolumne 4 enthält die theoretischen Werte von x, wie sie sich für ein-einwertige Elektrolyte nach der Gleichung von Debye-Hückel-Onsager

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - \left[\frac{5{\cdot}776 \cdot 10^5}{(D \cdot T)^{3/2}} \cdot \Lambda_0 + \frac{58{\cdot}0}{(D \cdot T)^{1/2} \cdot \eta}\right] \sqrt{2c}$$

berechnen, die für Äthylalkohol bei 25° ($\eta_{25} = 0{\cdot}01078$) übergeht in

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - [1{\cdot}440 \cdot \Lambda_0 + 91{\cdot}91] \cdot c^{1/2}$$
$$x = 1{\cdot}440 \cdot \Lambda_0 + 91{\cdot}91.$$

Der in dieser Gleichung für die Dielektrizitätskonstante des Äthylalkohols bei 25° angenommene Wert ist $D_{25} = 23$, wie Smyth und

[1]) Loc. cit., S. 272. [2]) Loc. cit., S. 272. [3]) Loc. cit., S. 272.

Tabelle 4. Werte von Λ_0 und x.

Salz	Λ_0	$x_{(beob)}$	$x_{(ber)}$	$\Delta = \frac{x_{beob} - x_{ber}}{x_{ber}} \cdot 100$
LiCl	39·2	166	148	11
NaCl	42·5	197	153	29
LiBr	40·6	161	150	7
NaBr	44·85	192	155	23
KBr	48·0	237	161	47
LiJ	43·4	156	154	1
NaJ	47·3	176	160	10
KJ	50·8	209	165	27
RbJ	51·8	228	166	37
LiCNS	44·5	171	156	10
NaCNS	47·75	183	161	14
KCNS	51·05	208	165	26
RbCNS	52·8	237	168	41
CsCNS	54·7	279	171	63
NH_4CNS	48·4	182	162	12
$LiNO_3$	42·7	171	153	12
$AgNO_3$	46·25	336	158	113
NH_4NO_3	47·5	233	160	46
LiPikr	41·6	163	152	7
NaPikr	45·8	298	158	89
$LiClO_4$	48·6	164	161	2
$NaClO_4$	52·45	232	167	39
$AgClO_4$	51·45	195	166	17
NH_4ClO_4	53·0	213	168	27
$NÄth_4Cl$	51·9	248	167	49
$NÄth_4Br$	54·3	285	170	68
$NÄth_4J$	57·3	325	174	85
$NÄth_4Pikr$	54·95	277	171	62
$NÄth_4NO_3$	56·2	288	173	66
$NÄth_4ClO_4$	62·6	438	182	141
$NaNO_2$	44·6	269	156	72
$NaClO_3$	48·0	299	161	86
NaOÄth	42·0	182	152	20
$NaÄthCO_3$	40·05	338	150	126

Stoops[1]) gefunden haben. Kolumne 5 der Tabelle gibt die prozentuale Abweichung der experimentellen Neigung von der theoretischen $\Delta = \frac{x_{beob} - x_{ber}}{x_{ber}} \cdot 100$ an. Der Vollständigkeit halber sind Werte für

[1]) Smyth und Stoops, J. Am. chem. Soc. **51**, 3312. 1929.

die Perchlorate von Lithium, Natrium und Silber, die Nitrate von Lithium und Silber, die Jodide von Kalium und Rubidium und das Natriumbromid aufgenommen, die sämtlich von COPLEY, MURRAY-RUST und HARTLEY (loc. cit.) untersucht sind.

Vergleich mit den entsprechenden Abweichungen vom theoretischen Verhalten derselben Salze in Wasser und Methylalkohol zeigt, dass in fast allen Beispielen die Divergenz bei Äthylalkohol grösser ist, wie sich mit Rücksicht auf die kleinere Dielektrizitätskonstante und die dieser entsprechend grössere, auf verstärkte Ionenassoziation hinwirkende elektrische Anziehung erwarten lässt.

In Äthyl- wie in Methylalkohol besteht eine qualitative Beziehung zwischen dem Betrag der Abweichung vom theoretischen Verhalten und der aus ihren Beweglichkeiten berechneten Grösse der Ionen. So wächst z. B. in jeder Reihe von Salzen der Alkalimetalle die Abweichung von Lithium zu Caesium, während die Grösse des solvatierten Ions abnimmt. Dies steht in Übereinstimmung mit BJERRUMS[1]) Theorie vom Einfluss der Ionengrösse auf die Bildung von Ionenpaaren, welche zur Leitfähigkeit der Lösung keinen Beitrag liefern, da, wie er zeigte, deren Bildungswahrscheinlichkeit mit der Grösse der Ionen variiert und sehr schnell zunimmt, wenn die Summe ihrer Radien unter einen bestimmten Betrag sinkt.

Weitere Hinweise auf die Abhängigkeit der Ionenassoziation von der Ionengrösse zeigen sich im Falle der Salze des Tetraäthylammoniums. Dies ist in Äthylalkohol, abgesehen vom Wasserstoffion, das schnellste, somit kleinste Kation, und die Abweichung ist bei seinen Salzen, mit Ausnahme des Pikrates, grösser als die der korrespondierenden Salze anderer Kationen. Die Abhängigkeit des Assoziationsgrades von der Grösse des solvatierten, nicht des nackten, Ions ist von Interesse, da sie die Wirkung der Lösungsmittelhülle zeigt, welche die Ionen hindert, sich einander für die Bildung von Ionenpaaren hinreichend zu nähern.

Doch treten in gewissen Fällen die spezifischen chemischen Ionenaffinitäten hervor, die in hydroxylfreien Lösungsmitteln so viel deutlicher werden. Die Abweichung z. B. des Silbernitrats von der Theorie ist viel grösser, als nach der Grösse seiner Ionen zu erwarten wäre, denn die prozentuale Abweichung beträgt 113 gegenüber 17 bei Silber-

[1]) BJERRUM, Danske Selsk. Skr. 7, 9. 1926.

perchlorat, dessen Anion kleiner und schneller ist. Ebenso hat Natriumchlorat eine grössere Abweichung als Natriumperchlorat mit seinem kleineren Anion.

Werte von Λ_0.

Das exakteste Kriterium für die Genauigkeit der Werte von Λ_0 ist KOHLRAUSCHS Gesetz der unabhängigen Ionenbeweglichkeiten. Ihre Genauigkeit kann durch den Vergleich der Differenzen zwischen Werten von Λ_0 für zwei Reihen von Salzen mit entweder gleichen Kationen oder gleichen Anionen geprüft werden. Z. B. fanden FRAZER und HARTLEY (loc. cit.), dass in Methylalkohol die Differenz zwischen den Werten der Chloride und Nitrate der fünf Alkalimetalle innerhalb der Versuchsfehler konstant war. Tabelle 5 gibt die Resultate der Anwendung dieses Kriteriums auf zehn Serien von Salzen in Äthylalkohol; und man sieht, dass die Differenzen in jeder Serie wechseln.

Tabelle 5. Differenzen von Λ_0 für Serien von Salzen mit gemeinsamen Ionen.

Kation =	$Li^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$N\ddot{A}th_4^{\cdot}$
$\Lambda_0 MClO_4 - \Lambda_0 MCl$	9·4	9·95	10·7
$\Lambda_0 MClO_4 - \Lambda_0 MJ$	5·1	5·2	5·2
$\Lambda_0 MClO_4 - \Lambda_0 MPikr$	7·0	6·7	7·7

Anion =	CNS'	Cl'	J'	ClO_4'	Pikrat'
$\Lambda_0 NaA - \Lambda_0 LiA$	3·25	3·3	3·9	3·85	4·2
$\Lambda_0 N\ddot{A}th_4A - \Lambda_0 LiA$	—	12·7	13·9	14·1	13·35

Die Schwankungen gehen in vier der Wertegruppen über die Versuchsfehler hinaus, und dies ist nahezu sicherlich dadurch verursacht, dass die Werte von Λ_0 zu hoch ausfallen, wenn man sie durch Extrapolation von Linien gewinnt, deren Neigung wegen Ionenassoziation grösser ist als die theoretisch geforderte. Könnte man die Leitfähigkeitsmessungen auf höhere Verdünnungen ausdehnen, so würden in diesen Fällen die Resultate auf Kurven liegen, die die Konzentrationsachse bei merklich kleineren Werten schneiden. Versuche solcher Messungen an Kaliumjodid und Natriumpikrat gaben keine Entscheidung, wahrscheinlich wegen der Adsorption des Elektrolyten durch die Elektroden.

Um dadurch verursachte Fehler auszuschalten, wurden für die Berechnung der Ionenbeweglichkeiten die Werte von Λ_0 solcher Salze gewählt, die sich dem theoretischen Verhalten sehr eng nähern.

Ionenbeweglichkeiten.

Tabelle 6 enthält die Ionenbeweglichkeiten bei 25°, berechnet mit Hilfe der Überführungszahl des Wasserstoffions, die von Woolcock, Hughes und Hartley[1]) zu $0{\cdot}71 \pm 0{\cdot}01$ gefunden ist, und dem Leitfähigkeitsgrenzwerte der Chlorwasserstofflösung bei 25°, der nach Murray-Rust und Hartley (loc. cit.) $\Lambda_0 = 83{\cdot}8$ beträgt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte in Wasser (Kohlrausch) und Methylalkohol (Frazer und Hartley, Unmack, Murray-Rust und Hartley, Unmack, Bullock, Murray-Rust und Hartley, loc. cit.) in Kolumne 3 und 4 der Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 6. Ionenbeweglichkeiten bei 25° C.

Ion	$l_{0(\text{ÄthOH})}$	$l_{0(\text{MeOH})}$	$l_{0(H_2O)}$	Ion	$l_{0(\text{ÄthOH})}$	$l_{0(\text{MeOH})}$	$l_{0(H_2O)}$
$Li^{\cdot}$	14·9	39·7	39·6	Cl'	24·3	51·3	75·4
$Na^{\cdot}$	18·7	45·7	51·0	Br'	25·8	55·5	77·7
$K^{\cdot}$	22·0	53·7	74·2	J'	28·7	61·0	76·4
$Rb^{\cdot}$	23·6	57·4	77·6				
$Cs^{\cdot}$	25·5	62·3	78·1	ClO_3'	29·3	61·4	63·7
				ClO_4'	33·8	70·9	67·0
$NH_4^{\cdot}$	19·2	57·9	74·0	$Pikr'$	26·8	46·7	30·7
$N\text{Äth}_4^{\cdot}$	28·4	62·0	33·0	CNS'	29·2	61·0	65·4
$Ag^{\cdot}$	17·5	50·3	63·0	NO_2'	25·9	55·0	—
				NO_3'	27·9	60·8	70·6
				$O\text{Äth}'$	23·3	51·8 (OMe')	196 (OH')
				$\text{Äth}CO_3'$	21·35	44·5 ($MeCO_3'$)	

Wie in Methylalkohol und Wasser wachsen in Äthylalkohol die Beweglichkeiten der Alkalimetallionen von Lithium zu Caesium, zweifellos wegen der von den Ionen kleinerer Ordnungszahl mitgeführten grossen Lösungsmittelhüllen, wie sich für Wasser an den Hydratationszahlen von Washburn und Remy zeigt. Die Intensität des elektrolytischen Feldes um die Ionen ist grösser und deshalb auch die Kraft der Bindung von Lösungsmitteldipolen an das Ion. Eine ähnliche Veränderung der Beweglichkeit der Halogenionen mit der Grösse

[1]) Woolcock, Hartley und Hughes, Trans. Phil. Mag. (7) 11, 222. 1931.

der nackten Ionen besteht in Äthylalkohol. Ein schlagendes Beispiel ist die grosse Beweglichkeit der symmetrischen Ionen $N\ddot{A}th_4^{\cdot}$ und ClO_4' in beiden Alkoholen, die trotz der grossen Zahl in ihnen enthaltener Atome das schnellste Kation und Anion sind. Das Ammoniumion ist langsamer als $N\ddot{A}th_4^{\cdot}$ in den Alkoholen, aber schneller in Wasser, eine Umkehrung, die vermutlich von einem grösseren Solvatationsgrade und dem grösseren Molekularvolumen der an sie gebundenen Alkoholmolekeln herrührt.

Jeder Vergleich zwischen den Beweglichkeiten in verschiedenen Medien kompliziert sich durch die Änderung der Viscosität; und um den Einfluss dieses Umstandes auszuschalten, sind in Tabelle 7 Werte von $l_0 \cdot \eta$ für einige Ionen in den drei betrachteten hydroxylhaltigen Lösungsmitteln angeführt. Folgt die Bewegung eines Ions näherungsweise dem Gesetz von STOKES, so sind die Werte von $l_0 \cdot \eta$ umgekehrt proportional zu den Ionenradien.

Tabelle 7. Werte von $l_0 \cdot \eta$ bei 25° C.

Ion	*ÄthOH* $\eta_{25} = 0{\cdot}01078$	*MeOH* 0·00545	H_2O 0·00895
$Li^{\cdot}$	0·16	0·22	0·36
$Na^{\cdot}$	0·20	0·26	0·46
$K^{\cdot}$	0·24	0·30	0·67
$NH_4^{\cdot}$	0·20	0·32	0·66
$N\ddot{A}th_4^{\cdot}$	0·307	0·338	0·294
Cl'	0·26	0·29	0·69
ClO_4'	0·37	0·39	0·61
Pikrat'	0·289	0·255	0·274

Wie die Tabellenwerte zeigen, wächst die effektive Grösse jedes Alkalimetallions beim Übergang von Wasser zu Äthylalkohol, vermutlich wegen des grösseren Molekularvolumens der Alkoholmolekeln. Dies trifft auch für das Ammoniumion zu, während die Werte für $N\ddot{A}th_4^{\cdot}$ nahezu konstant bleiben, was, wie WALDEN gezeigt hat, Abwesenheit von Solvatation anzeigt; das grosse Pikration zeigt ähnliches Verhalten. Chlorid- und Perchloration zeigen ähnliche Änderung ihrer relativen Grösse in Alkohol und Wasser wie Ammoniumion und $N\ddot{A}th_4^{\cdot}$, infolge der gleichen Ursache; aber das Produkt $l_0 \cdot \eta$ variiert für ClO_4' beträchtlich, was andeutet, dass in diesem Falle etwas Solvatation vorliegt.

Einfluss geringer Wassermengen.

Tabelle 8 zeigt die durch Zufügung kleiner Wassermengen zu einigen typischen Salzen verursachte Wirkung auf die Werte von Λ_c.

Tabelle 8. Einfluss von Wasserzusatz.

Salz	Proz. Abweichung vom theor. Verlauf	Proz. Wasserzusatz	Proz. Änderung von Λ_c
LiJ	1	0·5	+ 0·77
NaJ	10	0·5	+ 0·10
LiCNS	10	0·5	+ 0·25
NaCNS	14	0·5	+ 0·23
KCNS	26	0·5	+ 0·23
RbCNS	41	0·5	± 0·00
LiPikr	7	0·5	− 0·16
NaPikr	89	0·5	− 0·20
NÄth$_4$Cl	49	0·5	− 0·80
NÄth$_4$Br	68	0·15	− 0·10
NÄth$_4$J	85	0·5	− 0·27
NÄth$_4$NO$_3$	66	0·5	− 0·70
NÄth$_4$ClO$_4$	141	0·4	− 0·80
NÄth$_4$Pikr	62	0·05	− 0·07
		0·10	− 0·20
		0·50	− 1·05

Copley, Murray-Rust und Hartley (l. c.) fanden, dass Zusatz von 1 % Wasser die Viscosität des Lösungsmittels um 0·4 % erhöhte, so dass, falls in der Lösung sonst keine Änderung erfolgte, die Leitfähigkeit entsprechend abnehmen sollte. Einige der untersuchten Salze zeigten eine geringe Leitfähigkeitszunahme, der Viscositätseffekt war also etwas überkompensiert durch Vergrösserung der Dissoziation oder Änderung der Ionenatmosphäre infolge von stärkerer elektrostatischer Anziehung zwischen den Ionen und den höher polaren Wassermolekeln.

Die einzige systematische Differenz im Verhalten der verschiedenen Salze scheint die zu sein, dass, während bei den aus anorganischen Kationen und Anionen bestehenden die Äquivalentleitfähigkeit durch Wasserzusatz vergrössert wird, diese abnimmt bei Salzen, die Pikrat- oder Tetraäthylammoniumion enthalten. Der Umstand, dass bei diesen beiden Ionen wenig oder gar keine Solvatation vorzuliegen scheint, kann erklären, warum Wasser auf die Ionenassoziation der sie enthaltenden Salze einen geringeren Einfluss ausübt.

Zusammenfassung.

1. Die elektrische Leitfähigkeit von 25 ein-einwertigen Salzen bei 25° in Äthylalkohol wurde zwischen den Konzentrationen 0·0001 norm. und 0·0013 norm. gemessen.

2. Salze dieses Typs befolgen durchweg die Quadratwurzelbeziehung $\Lambda_c = \Lambda_0 - x \cdot c^{1/2}$ über das untersuchte Konzentrationsintervall. Die Werte der beobachteten Neigung x wurden mit denen verglichen, die aus der theoretischen Gleichung von Debye-Hückel-Onsager berechnet werden. Die meisten Salze zeigen gegen die Theorie recht beträchtliche Abweichung, die in extremen Fällen auf offenbar zu hohe Werte von Λ_0 führt.

3. Eine Tabelle der Beweglichkeiten einer Anzahl von einwertigen Ionen in Äthylalkohol wurde aufgestellt.

4. Die Resultate zeigen an, dass in Äthylalkohol mit Ausnahme einiger Lithiumsalze alle ein-einwertigen Salze selbst in verdünnter Lösung in gewissem Betrage assoziiert sind. Der Assoziationsgrad von analogen Salzen der Alkalimetalle wächst mit der Ordnungszahl des Metalls, wie schon bei Methylalkohol gefunden worden ist. Die Assoziation scheint, in Übereinstimmung mit der Theorie von Bjerrum, bei dem am höchsten solvatierten Kation am geringsten zu sein.

Einer der Verfasser (M. B.) wünscht dem Rhodes-Trust seine Dankbarkeit für das Stipendium auszusprechen, das die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Untersuchungen an Alkoholaten und deren Molekülverbindungen. I.

Von

H. Ulich und W. Nespital.

(Eingegangen am 22. 5. 33.)

Zur Aufklärung der Konstitution der Aluminiumalkoholate wurden Molekulargewichtsbestimmungen und Dielektrizitätskonstantenmessungen an Lösungen von *Al*-Äthylat, -*i*-Propylat und -Benzylat, sowie an Lösungen der Additionsverbindungen von $AlCl_3$ mit *Al*-Äthylat und *Al*-*i*-Propylat ausgeführt. Ferner wurde untersucht, ob die Aluminiumalkoholate mit organischen Komplexbildnern Additionsverbindungen geben.

Die Alkoholate des Aluminiums und anderer Metalle wurden von der organischen Chemie in älterer und neuerer Zeit mehrfach zu den verschiedensten Reaktionen verwendet[1]). Man weiss jedoch bisher nur sehr wenig über das physiko-chemische Verhalten und die Konstitution dieser Stoffe. Wir wandten uns ihrer Untersuchung zu, weil uns die Frage interessierte, ob sie eine Verwandtschaft zu den Halogeniden zeigen, deren Konstitution und Nebenvalenzbetätigung wir früher zum Gegenstand mehrerer Arbeiten machten[2]).

Wir befassen uns in dieser ersten Veröffentlichung ausschliesslich mit Aluminiumalkoholaten, und zwar behandeln wir nach einer Einleitung (Abschnitt I) die reinen Alkoholate (II), sodann (III) unsere Versuche, Additionsverbindungen der Alkoholate mit organischen Molekülen zu erhalten, und endlich (IV) Beobachtungen an *Al*-Alkoholat—Metallhalogenid-Additionsverbindungen.

Die Darstellungsmethoden werden nur beschrieben, soweit sie von schon bekannten Wegen abwichen und zu besonders reinen (kristallisierten) Produkten führten.

---

[1]) Einen zusammenfassenden Bericht hierüber gab Toussaint, Alkoholate in in der organischen Chemie (Revue chim. indust. **39**, 167, 226, 290, 322. 1930).
[2]) Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 423. 1931. Z. Elektrochem. **37**, 559. 1931. Z. angew. Ch. **44**, 750. 1931. Z. physikal. Ch. (B) **16**, 153. 1932. **17**, 21, 369. 1932.

I. Arbeits- und Berechnungsweise.

Die Molekulargewichts-(MG)-Bestimmungen wurden kryoskopisch nach der BECKMANNschen Methode, unter sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluss[1]) ausgeführt.

Die Dielektrizitätskonstanten (DK) der Lösungen wurden mit Hilfe der früher[2]) beschriebenen kristallgesteuerten Resonanzapparatur bestimmt. Der Resonanzkreis wurde in zweckmässiger Weise dadurch verändert, dass anstatt der beiden in Serie geschalteten Kondensatoren (B und C_3 in Fig. 1[3])) ein Differentialkondensator von 8 bis 18 $\mu\mu$F der Firma O. Selinger, Berlin S 42, verwendet wurde; so ergibt sich der Vorteil einer linearen Eichkurve. Deren Bestimmung geschah wie früher mit Benzol—Äther-Gemischen sowie einigen reinen Lösungsmitteln (Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff). Eine Teilkreisänderung von 1° entspricht bei Anwendung eines Flüssigkeitskondensators von 7·8 $\mu\mu$F Luftkapazität einer DK-Änderung von 0·0098, und da ein Drehbereich von 150° in den linearen Teil der Eichkurve fällt, beträgt die maximal messbare DK-Differenz etwa 1·5 DK-Einheiten. Die Genauigkeit der Ablesung beträgt, wenn nur die Fehlermöglichkeiten des physikalischen Teiles der Messungen berücksichtigt werden, $\pm$ 0·1°, also etwa $\pm$ 0·001 DK-Einheit. Doch bedingten die Fehlerquellen chemischer Natur (die Wasserempfindlichkeit der zu untersuchenden Substanzen) praktisch eine etwas geringere Genauigkeit, wie der Vergleich der bei verschiedenen Messreihen gefundenen Resultate lehrt.

Als Lösungsmittel dienten bei den DK-Messungen Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, die nach bekannten Methoden gründlich gereinigt und getrocknet wurden. Es wurde hierbei von reinsten Präparaten des Handels ausgegangen. Benzol wurde über Natrium, Tetrachlorkohlenstoff über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Die zu lösenden Substanzen wurden in reinstem, kristallisiertem Zustand hergestellt, wozu bei der geringen Kristallisationstendenz der Alkoholate oft zeitraubende Bemühungen notwendig waren. (Frühere Autoren haben nur pulvrige oder glasige Präparate erhalten; damit hängt zusammen, dass wir zum Teil erheblich höhere Schmelzpunkte feststellen konnten.) Die besten Dienste leistete hierbei wieder der früher beschriebene Normalschliffapparat, der das Umkristallisieren und Trocknen wasser- und luftempfindlicher Stoffe in zusammenhängender Operation mit grösster Bequemlichkeit auszuführen gestattet[4]). Als Lösungsmittel beim Umkristallisieren fanden Verwendung: Benzol, Schwefelkohlenstoff (reinstes Präparat von Merck, mit Phosphorpentoxyd behandelt) und Petroläther (über Natrium aufbewahrt). Die beiden letztgenannten Stoffe eignen sich meist besser als Benzol, aus dem die Alkoholate gewöhnlich nur als glasige Substanzen erhalten werden.

Zur Berechnungsweise ist zu bemerken: Die Formeln, die bei der Berechnung der molaren Polarisationswerte aus DK-Werten ε und Dichten d von

---

[1]) Vgl. ULICH, Z. physikal. Ch. BODENSTEIN-Festband, 423. 1931. [2]) ULICH und NESPITAL, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 221. 1932. NESPITAL, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 153. 1932. [3]) Z. physikal. Ch. (B) **16**, 154. 1932. [4]) ULICH, Chem. Fabrik **4**, 278. 1931. NESPITAL, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 153. 1932. Die Apparatur wird von der Firma Bartsch, Quilitz & Co., Berlin NW 40, hergestellt.

Lösungen anzuwenden sind, wenn der gelöste Stoff durch Assoziation oder Dissoziation mehrere Molekülarten bildet, wurden in einer früheren Arbeit[1]) entwickelt. Nach der Gleichung (9) jener Arbeit ist die Polarisation P_2 des gelösten Stoffes pro Mol Einwaage (bezogen auf das theoretische MG) zu berechnen nach

$$P_2 = \frac{\overline{P} - P_1}{x_2} + \varphi P_1, \tag{1}$$

wenn mit $\overline{P}$ die mittlere molare Polarisation der Lösung, mit P_1 die des Lösungsmittels, mit x_2 der auf das Formelgewicht bezogene Molenbruch der Lösung und mit φ die Anzahl gelöster Mole, die aus einem Formelgewicht des gelösten Stoffes entsteht, bezeichnet wird. φ ergibt sich aus den MG-Bestimmungen; es ist gleich dem Quotienten des theoretischen und des in der üblichen Weise berechneten MG. Die Grösse $\overline{P}$ ist weiter bestimmt durch die Gleichung:

$$\overline{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \overline{V}, \tag{2}$$

und das hier auftretende mittlere Molvolumen der Lösung $\overline{V}$ durch

$$\overline{V} = V_1 + x_2 \cdot (V_2 - \varphi V_1). \tag{3}$$

Hier bedeutet V_1 das Molvolumen des reinen Lösungsmittels und V_2 das des gelösten Stoffes (auf das Formelgewicht bezogen). V_2 kann aus einer einzigen Dichtemessung abgeleitet werden.

In dieser Arbeit behandeln wir Fälle, in denen Assoziation zu polymeren Molekeln eintritt, φ also < 1 ist, und kleine oder gar keine Dipolmomente vorliegen, die DK-Änderungen also klein bleiben. In solchen Fällen kann die Berechnung sehr vereinfacht werden, indem man sie so durchführt, als ob der gelöste Stoff sein theoretisches MG in der Lösung beibehielte, d. h. man kann mit den gewöhnlich angewandten Formeln rechnen, welche aus den obigen hervorgehen, indem man $\varphi = 1$ setzt. Die Berechtigung dieses Verfahrens ergibt sich aus folgender Fehlerabschätzung:

Bezeichnen wir die mit $\varphi = 1$ zu berechnenden Grössen mit einem $'$, so folgt aus Gleichung (3):

$$\overline{V} - \overline{V}' = x_2 V_1 \cdot (1 - \varphi). \tag{4}$$

Der relative Fehler in $\overline{V}$ ist also, da $(1 - \varphi)$ im Falle der Assoziation stets kleiner als Eins sein muss und V_1 im Bereich verdünnter Lösungen von $\overline{V}$ nicht sehr verschieden ist, höchstens etwa gleich x_2, kann sich also nur auf Prozente belaufen. Noch geringfügiger wird der Fehler in P_2, der sich nach Gleichung (1) und (2) zu

$$P_2 - P_2' = \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot V_1 - P_1\right) \cdot (1 - \varphi)$$

ergibt. Da nämlich P_1 mit der DK ε_1 des reinen Lösungsmittels durch die Beziehung

$$P_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} V_1$$

verknüpft ist, folgt, wenn wir für ε_1 2·3 und für V_1 90 setzen (für Benzol und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel passend):

$$P_2 - P_2' = V_1 \cdot \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2}\right) \cdot (1 - \varphi) \cong \frac{90}{4{\cdot}3} \cdot \Delta\varepsilon \cdot (1 - \varphi). \tag{5}$$

[1]) Ulich, Hertel und Nespital, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 21. 1932.

Wegen der geringen DK-Änderungen, die bei unseren hier mitgeteilten Messungen eintreten, bleibt der Wert dieses Ausdruckes durchweg vernachlässigbar klein. Wir konnten deshalb die vereinfachte Rechenmethode, d. h. Berechnung unter Zugrundelegung des theoretischen MG, in dieser Arbeit allgemein anwenden.

II. Die reinen Aluminiumalkoholate.

1. Aluminiumäthylat[1]).

Dieses existiert in einer löslichen und einer unlöslichen Form. Zur Herstellung der ersteren folgten wir den Angaben von MEERWEIN und SCHMIDT. Das so gewonnene Produkt reinigten wir noch weiter, indem wir es in der Umkristallisierapparatur unter Erwärmen in Benzol lösten; dabei hinterblieb ein geringer Rückstand, von dem wir abfiltrierten. Beim Abdunsten des Benzols erhielten wir ein glasiges Produkt. Lösten wir dagegen in siedendem Schwefelkohlenstoff, so fiel beim Abkühlen, eventuell nach Abdunsten von einem Teil des Lösungsmittels, das Präparat in schönen rein weissen Kristallen aus, die bei 139° schmelzen[2]). Die Analyse ergab 16·3% *Al* statt theoretisch 16·66%.

Die mit diesem Präparat ausgeführten MG-Bestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es bedeuten: p die Einwaage in Gramm pro 100 g Lösungsmittel, Δ_F die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, M das daraus berechnete MG und $\frac{M}{M_{th}}$ den Assoziationsfaktor $\left(\frac{M}{M_{th}} = \frac{1}{\varphi}\right)$.

Tabelle 1.

MG von Aluminiumäthylat in Benzol.

p	Δ_F	M	$\frac{M}{M_{th}}$
1·88	0·137	705	4·35
2·16	0·157	706	4·36
4·25	0·312	708	4·37
7·62	0·530	737	4·55

$M_{th} = 162{\cdot}1$. Zwei Messreihen.

Tabelle 2 enthält die am gleichen Präparat ausgeführten DK-Messungen und deren Auswertung. Die Bezeichnungen sind oben schon eingeführt worden.

---

[1]) Vgl. BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie. ADKINS, J. Am. chem. Soc. **44**, 2178. 1922. CHILD und ADKINS, J. Am. chem. Soc. **45**, 3013. 1923. MEERWEIN und SCHMIDT, Lieb. Ann. **444**, 231. 1925. MEERWEIN und BERSIN, Lieb. Ann. **476**, 132. 1929. [2]) Ältere Angaben 134° bis 135°.

Tabelle 2. DK von Aluminiumäthylat in Benzol.

x_2	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_2
0	2·282	88·85	26·61	—
0·00647	2·286	89·32	26·80	55·7
0·01914	2·294	90·25	27·20	57·5
0·04030	2·310	91·79	27·90	58·5

$t = 20°$; eine Messreihe. Gemessene Dichte für $x_2 = 0{\cdot}0403 : d = 0{\cdot}8872$; daraus $V_2 = 162$. P_2 zeigt einen leichten Gang mit der Konzentration. Für unendliche Verdünnung ist $P_2 = \mathbf{55-56}$ als wahrscheinlichster Wert anzunehmen.

2. Aluminium-Isopropylat[1]).

Dieses wurde durch Auflösen von aktiviertem *Al*-Blech oder *Al*-Griess in *i*-Propylalkohol hergestellt. War der Alkohol von Natrium und von Aluminium abdestilliert worden, so ging die Reaktion auch ohne Zusatz von $HgCl_2$ und Jod glatt vonstatten. Das im Hochvakuum destillierte Produkt konnte durch Umkristallisieren aus Petroläther in völlig farblosen Kristallen gewonnen werden. Schmelzpunkt 125°[2]).

Tabelle 3. MG von *Al*-*i*-Propylat in Benzol.

p	Δ_F	M	$\frac{M}{M_{th}}$	p	Δ_F	M	$\frac{M}{M_{th}}$
1·06	0·081	675	3·31	6·72	0·448	770	3·77
1·12	0·080	721	3·53	6·98	0·444	806	3·95
2·05	0·149	707	3·46	7·00	0·457	786	3·85
2·09	0·139	775	3·80	7·16	0·458	802	3·93
2·74	0·198	710	3·48	9·10	0·574	814	3·99
3·48	0·232	770	3·77				

$M_{th} = 204{\cdot}1$. Fünf Messreihen.

Tabelle 4. DK von *Al*-*i*-Propylat in Benzol.

	x_2	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_2
1. Messreihe $t = 19°$	0	2·284	88·75	26·61	—
	0·00252	2·286	89·03	26·72	71·2
	0·01247	2·293	90·18	27·16	70·6
	0·01932	2·297	90·97	27·45	70·0
2. Messreihe $t = 14°$	0	2·293	88·20	$26{\cdot}57_5$	—
	0·01835	2·307	90·31	27·40	71·4
3. Messreihe $t = 16°$	0	2·290	88·42	26·59	—
	0·01470	2·303	90·11	27·28	73·5

Gemessene Dichte für $x_2 = 0{\cdot}01932$: $d_{19°} = 0{\cdot}8843$; daraus $V_2 = 204$.

---

[1]) Vgl. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Ponndorf, Z. angew. Ch. **39**, 138. 1926. F. Schenck, J. pr. Ch. **134**, 241. 1932. A. Schulz, Diss., Rostock 1931.

[2]) Frühere Angaben 118° bis 118·5°.

Tabelle 5. DK von *Al-i*-Propylat in Tetrachlorkohlenstoff.

x_2	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_2
0	2·240	96·33	28·17	—
0·00839	2·247	97·22	28·55	72·8
0·01736	2·254	98·17	28·94	72·6
0·02969	2·266	99·48	29·53	73·7

$t = 18·5°$. Eine Messreihe.

Die DK-Messungen an *Al-i*-Propylatlösungen in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff führen zu praktisch identischen Resultaten, die keinen merklichen Konzentrationsgang zeigen. Das Gesamtmittel ist $P_2 = 72$ bei 10°.

An *Al-i*-Propylat haben wir auch die Refraktion bestimmt. In Tabelle 6 sind diese Messungen zusammengestellt. Mit n sind die Brechungsindices für die *D*-Linie, mit $\overline{R}$ die Molrefraktionen der Lösungen, mit R_2 diejenigen des gelösten Stoffes bezeichnet.

Tabelle 6. Refraktion von *Al-i*-Propylat in Benzol.

x_2	n	d	$\overline{R}$	R_2
0	1·50083	0·8788	26·158	—
0·0132	1·49861	0·8819	26·522	53·4
0·0281	1·49639	0·8859	26·926	53·2
0·0353	1·49528	0·8879	27·113	52·9

$t = 19·4°$. Als Refraktion des *Al-i*-Propylates in unendlicher Verdünnung nehmen wir nach dieser Messreihe 53·6 an. Die Dichtemessungen stimmen sehr gut zu dem oben angegebenen V_2-Wert 204.

3. Aluminium-Benzylat[1]).

Dieses wurde zunächst nach den Angaben von Meerwein hergestellt. Aus einer nach dem Filtrieren durch Abdunsten eingeengten Lösung in Petroläther konnte es bei kräftigem Schütteln in einem Eis—Kochsalz-Kältebad schliesslich

Tabelle 7. MG von *Al*-Benzylat in Benzol.

p	Δ_F	M	$\frac{M}{M_{th}}$
0·90	0·044	1050	2·96
1·91	0·089	1100	3·10
3·19	0·157	1046	2·95
4·96	0·231	1102	3·11
5·75	0·274	1076	3·04

$M_{th} = 354·2$. Zwei Messreihen.

[1]) Vgl. Ponndorf, Z. angew. Ch. **39**, 138. 1926. Meerwein und Bersin, Lieb. Ann. **476**, 132. 1929.

Tabelle 8. DK von *Al*-Benzylat in Benzol.

	x_2	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_2
1. Messreihe $t = 14°$	0	2·294	88·20	26·58	—
	0·00313	2·305	88·82	26·93	140
	0·00816	2·325	89·83	27·51	141
	0·01431	2·341	91·08	28·13	135
2. und 3. Messreihe $t = 13°$	0	2·295	88·09	26·57	—
	0·00380	2·307	88·85	26·96	128
	0·00423	2·312	88·93	27·06	142
	0·00776	2·328	89·64	27·49	144
	0·01030	2·325	90·15	27·62	128
	0·01561	2·349	91·21	28·30	137
	0·01816	2·361	91·72	28·63	139
	0·01835	2·350	91·76	28·47	129

Gemessene Dichte für $x_2 = 0{\cdot}01431 : d_{14°} = 0{\cdot}9004$; daraus $V_2 = 289$.

kristallin erhalten werden. Es hatte einen höheren Schmelzpunkt, als MEERWEIN und BERSIN angeben, nämlich 80° bis 82° statt 59° bis 60°. Die Analyse ergab den theoretischen *Al*-Wert.

Auch die P_2-Werte des *Al*-Benzylats zeigen keinen deutlichen Konzentrationsgang. Das Gesamtmittel ist **136**.

Besprechung der Ergebnisse.

Die MG-Bestimmungen ergeben, dass die untersuchten Alkoholate in Benzol stark polymer sind. Am einfachsten verhält sich das Benzylat, das im ganzen Konzentrationsgebiet innerhalb der Messgenauigkeit das dreifache MG besitzt. Das Propylat ist 3—4fach, das Äthylat sogar 4—5fach polymer. Hier treten offenbar Moleküle verschiedener Grösse auf, die im Assoziationsgleichgewicht miteinander stehen, was sich auch im Konzentrationsgang der gefundenen MG-Werte ausdrückt. Es verhalten sich also die *Al*-Alkoholate hinsichtlich ihrer Assoziationstendenz wesentlich anders als die *Al*-Halogenide, die sowohl in Lösung[1]) wie im Dampfzustand[2]) neben Einfachmolekülen nur Dimere bilden. Assoziation zu Viererkomplexen haben SIDGWICK und SUTTON[3]) schon früher an mehreren Alkoholaten des Thalliums festgestellt.

Die Auswertung der DK-Messungen zeigt Tabelle 9. Um das Dipolmoment μ zu berechnen, müssen wir von P_2 zunächst P_E und P_A abziehen. Der von uns für *Al-i*-Propylat experimentell bestimmte

[1]) ULICH, Z. physikal. Ch. BODENSTEIN-Festband, 423. 1931. NESPITAL, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 153. 1932. [2]) W. FISCHER und O. RAHLFS, Z. anorg. Ch. **205**, 1. 1932. [3]) SIDGWICK und SUTTON, J. chem. Soc. London **1930**, 1461.

Refraktionswert ist um reichlich eine Einheit grösser als die Summe der Refraktionen von drei *i*-Propylalkoholmolekeln. Wir nehmen an, dass diese Differenz auch für die anderen Alkoholate ungefähr die gleiche ist. Die so bestimmten Refraktionen für die *D*-Linie verwenden wir, wie üblich, als P_E-Werte. Für P_A setzen wir 15% von P_E ein, was in Hinblick auf die bei organischen Dipolmolekülen[1]) und anorganischen Halogeniden[2]) beobachteten P_E-Werte plausibel erscheint. Die in dieser Weise ermittelten P_E und P_A sind in der 3. und 4. Spalte der Tabelle 9 verzeichnet. Subtrahiert man diese Beträge von P_2, so erhält man die P_0-Werte der Spalte 5, die auf die einfache Molekulargrösse bezogen sind. Für die hauptsächlich auftretenden Polymere (4fache bei dem Äthylat und Propylat, 3fache bei dem Benzylat) ergeben sich dann die entsprechenden Vielfachen dieser P_0, die in der 6. Spalte aufgeführt werden. Aus diesen berechnet man sodann die in der 7. Spalte enthaltenen μ-Werte (in DEBYE-Einheiten).

Tabelle 9. Die Dipolmomente der *Al*-Alkoholate.

Verbindung	P_2	P_E	P_A	P_0	P_0 der Polymeren	μ
Al-Äthylat . . .	55—56	40	6	9—10	36—40	1·35
Al-*i*-Propylat . .	72	54	8	10	40	1·4
Al-Benzylat . . .	136	99	15	22	66	1·8

Die für die polymeren Alkoholatmoleküle berechneten μ-Werte sind infolge der Unsicherheit der P_A nur als ungefähre Werte anzusehen. Doch ist an der qualitativen Richtigkeit des Resultates, dass nämlich ein zwar endlicher aber in Hinblick auf die Grösse der Moleküle und der in ihnen vorhandenen Bindungsmomente nur kleiner P_0-Betrag bzw. μ-Wert vorhanden ist, nicht zu zweifeln.

Bei der zur Beurteilung dieses Befundes notwendigen Abschätzung der Bindungsmomente dürfen wir davon ausgehen, dass wir früher für die in Aluminium-Halogenid-Molekülverbindungen der Koordinationszahl 4 auftretenden $AlCl_3$- und $AlBr_3$-Pyramiden Momente von 5,5 DEBYE-Einheiten bestimmten. Ebenso gross ist (bei Annahme regulär-

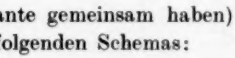
[1]) Vgl. z. B. die Zusammenstellung in dem Artikel von K. L. WOLFF in der Stereochemie von FREUDENBERG. [2]) ULICH und NESPITAL, Z. Elektrochem. **37**, 559. 1931.

tetraedrischen Baues der Pyramiden) das Moment der einzelnen *Al—Cl*- und *Al—Br*-Bindung. Man wird hiernach auch der *Al—O*-Bindung ein erhebliches Moment, vielleicht der Grössenordnung 4—5, zuschreiben dürfen. Der *O—R*-Bindung kommt nach EUCKEN und MEYER[1]) ein Moment von 0,7 zu. Mit Berücksichtigung eines Valenzwinkels von 110° am Sauerstoff ergibt sich dann für die *AlOR*-Gruppe ein Gruppenmoment, das nur unwesentlich kleiner ist als das angenommene Moment der *Al—O*-Valenz und von deren Richtung nur um wenige Grade abweicht.

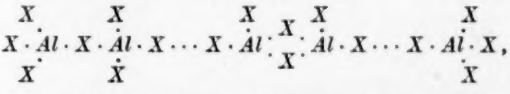
Aus dieser Abschätzung und den Ergebnissen unserer DK-Messungen folgt also, dass die polymeren Alkoholatmolekeln so gebaut sind, dass sich die einzelnen Gruppenmomente fast vollständig kompensieren. Kettenförmige Anordnungen, die dieser Forderung genügen und auch sonst plausibel erscheinen, dürfte es nicht geben[2]); auch die von SIDGWICK für Thalliumalkoholate vorgeschlagene Würfelform ist auf unseren Fall schwerlich übertragbar. Am wahrscheinlichsten scheint uns eine ringförmige Anordnung zu sein, bei der die *Al*-Atome je durch ein „Brücken-"Sauerstoffatom verbunden sind, so wie es hier in ebener Projektion für ein dreifach und ein vierfach polymeres $Al(OR)_3$-Molekül dargestellt ist[3]):

---

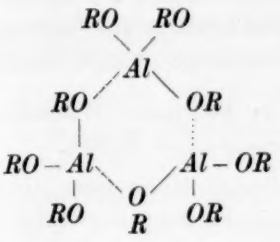
[1]) EUCKEN und MEYER, Physikal. Z. **30**, 400. 1929. [2]) Wenn man das wahrscheinliche Bauprinzip der Aluminiumhalogenid-Doppelmoleküle

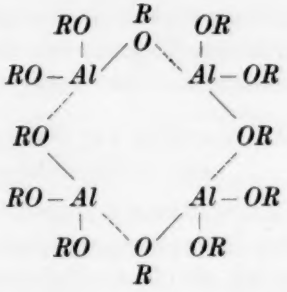


(zwei Tetraeder, die eine Kante gemeinsam haben) auf eine Kette anwendet, so kommt man zu Strukturen folgenden Schemas:



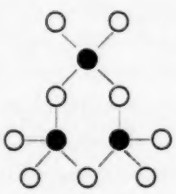
in denen zwei, an beliebiger Stelle der Kette befindliche Tetraeder eine Kante, alle übrigen aber mit ihren Nachbarn nur je eine Ecke gemeinsam haben. Eine solche Kette müsste, wenn sie aus einer ungeraden Zahl von Gliedern besteht (wie im Falle des Benzylats), wegen ihrer Unsymmetrie ein erhebliches Moment besitzen. Besteht sie ferner aus mehr als vier Gliedern (wie im Falle des Äthylats), so wären infolge der freien Drehbarkeit der nur mit einer Ecke verbundenen Tetraeder die Endglieder entkoppelt und es müsste ebenfalls ein grosses Moment resultieren. Da aber in allen Fällen nur kleine Momente gefunden wurden, ist die erörterte Kettenformulierung abzulehnen. [3]) Der Gedanke, dass je zwei der ringförmig angeordneten *Al*-Atome durch mehr als ein *O*-Atom verbunden sein könnten, muss abgelehnt werden, da nicht hinreichend Platz zur Verfügung stehen dürfte.





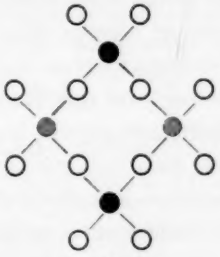
Jedes *Al*-Atom ist in diesen Ringmolekülen von vier *OR*-Gruppen tetraedrisch umgeben[1]). Im einfachsten Falle würden derartige Moleküle völlig symmetrisch und daher dipolfrei sein. Da aber die bekannte Valenzwinkelung am Sauerstoff besteht und die aus dem Ring herausragenden *OR*-Gruppen um die *Al—O*-Valenz rotieren können, muss ein resultierendes Dipolmoment übrig bleiben, das in der von uns gefundenen Grössenordnung zu erwarten ist.

Ähnliche Ringgebilde, wie wir sie hier für die polymeren *Al*-Alkoholate vorschlagen, sind röntgenographisch in festen Silikaten nachgewiesen worden, z. B. Sechserringe Si_3O_9 im Benitoit[2]) und Achterringe Si_4O_{12} im Analcim[3]), sowie $Si_2Al_2O_{12}$ in verschiedenen Feldspäten[4]):



Si_3O_9

● *Si*, ○ *O*



$Si_2Al_2O_{12}$

● *Si*, ◉ *Al*, ○ *O*.

Wenn auch diese Gebilde der Silikatchemie sich von unseren hypothetischen Ringmolekülen dadurch unterscheiden, dass sie Hauptvalenzringe sind und negative Überschussladung besitzen, so scheinen

---

[1]) Wir nehmen an, dass die Ringe nicht eben, sondern gewellt sind.
[2]) Zachariasen, Z. Krist. **74**, 139. 1930. [3]) Bragg, Z. Krist. **74**, 269. 1930.
[4]) Schiebold, N. Jb. Min. Abt. A/B **64**, 251. 1931.

sie uns doch eine nicht unwichtige Stütze unserer Auffassung darzustellen, da ihre Existenz beweist, dass die Tendenz zur Verwirklichung der Koordinationszahl 4 zur Bildung derartiger Ringe führen kann.

III. Versuche zur Darstellung von Additionsverbindungen aus *Al*-Alkoholaten und organischen Stoffen.

Wir erwarteten ursprünglich, bei den *Al*-Alkoholaten die Bildung ähnlicher Anlagerungsverbindungen der Koordinationszahl 4 anzutreffen, wie sie für die Halogenide des Aluminiums und anderer dreiwertiger Elemente charakteristisch sind. Diese Molekülverbindungen sind, wie wir früher feststellten, so gebaut, dass die drei Halogenatome und das angelagerte Molekül das *Al*-Atom in tetraederförmiger Anordnung umgeben, wobei das angelagerte Atom seinen negativen Pol dem *Al*-Atom zuwendet. Es addieren sich also die Dipolmomente des angelagerten Moleküls und der $AlHal_3$-Pyramide, so dass Moleküle von aussergewöhnlich hohem Dipolmoment entstehen[1]). Diese sind in verdünnten Lösungen vorwiegend monomer, zeigen aber verständlicherweise mit zunehmender Konzentration starke Dipolassoziation. In der Annahme, dass Anlagerungsverbindungen von analoger Bauweise auch von den Alkoholaten gebildet würden, bestärkten uns die MEERWEINschen Vorstellungen vom Bau der aus zwei verschiedenen Alkoholaten gebildeten Komplexverbindungen[2]). Wir bemühten uns zunächst, wie in diesem Abschnitt geschildert wird, Anlagerungsverbindungen der erwarteten Art dadurch zu erhalten, dass wir typische Komplexbildner, die mit Metallhalogeniden Molekülverbindungen besonderer Festigkeit geben, auf die Alkoholate einwirken liessen. Da ein positives Resultat ausblieb, gingen wir daran, die Struktur der schon bekannten Alkoholat-Komplexverbindungen, nämlich solcher mit Metallchloriden und mit anderen Alkoholaten, aufzuklären. Die Ergebnisse dieser Versuche werden teils im letzten Abschnitt (IV) dieser Arbeit, teils in einer folgenden Veröffentlichung mitgeteilt.

Zunächst versuchten wir, Additionsverbindungen der Alkoholate mit organischen Molekülen in fester Form herzustellen. Wir gaben zu diesem Zwecke *Al*-Äthylat oder -*i*-Propylat in benzolischer bzw. Petroläther-Lösung oder auch ohne Lösungsmittel mit der organischen Komponente zusammen. Es konnte aus den Gemischen jedoch nie eine Additionsverbindung zum Ausfallen gebracht werden, es waren

[1]) ULICH und NESPITAL, Z. angew. Ch. **44**, 750. 1931. NESPITAL, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 153. 1932. [2]) MEERWEIN und BERSIN, Lieb. Ann. **476**, 113. 1929.

auch keine Anzeichen einer Reaktion bemerkbar. Dies wurde versucht mit folgenden Substanzen: Acetylchlorid, Propionitril, Acetophenon, Benzophenon, Anilin, Nitrobenzol und Pyridin. Auch SIDGWICKS Versuche, Verbindungen von Thalliumalkoholaten mit organischen Substanzen zu erhalten, haben ein negatives Resultat gehabt.

Um zu untersuchen, ob vielleicht wenigstens in Lösung derartige Verbindungen existieren, verfolgten wir quantitativ die Änderung der DK einer Lösung der organischen Komponente bei Zugabe des Alkoholats. Wären, wie wir erwarteten, dabei Anlagerungsmoleküle von ähnlich hohem Dipolmoment entstanden, wie wir es für die Halogenid-Anlagerungsverbindungen gefunden haben, so hätte sich deren Bildung durch eine DK-Erhöhung bemerkbar machen müssen, auch wenn ihre Gleichgewichtskonzentration nur sehr klein gewesen wäre. Es wurden so Mischungen von *Al-i*-Propylat mit Benzophenon und mit Propionitril in benzolischer Lösung untersucht. Die erhaltenen DK-Änderungen, von dem jeweils vor der neuen Substanzzugabe abgelesenen Wert aus gerechnet, zeigen Tabelle 10 und 11, wo die Einwaagen der verschiedenen Substanzen in der Reihenfolge des Versuches nacheinander aufgeführt sind.

Tabelle 10. DK-Änderung bei abwechselnder Zugabe von Benzophenon und *Al-i*-Propylat zu Benzol.

Substanz	Benzol	Benzophenon	*Al-i*-Propylat	Benzophenon	*Al-i*-Propylat
Einwaage	14·759	0·2739	0·1460	0·2085	0·3303
$\Delta\varepsilon$	—	0·111	0·003	0·082	0·002

Tabelle 11. DK-Änderung bei abwechselnder Zugabe von Propionitril und *Al-i*-Propylat zu Benzol.

Substanz	Benzol	Propionitril	*Al-i*-Propylat	Propionitril	*Al-i*-Propylat
Einwaage	14·437	0·1307	0·0737	0·1125	0·2120
$\Delta\varepsilon$	—	0·209	0·003	0·175	0·003

Ein Vergleich der nach den Propylatzugaben beobachteten DK-Änderungen mit den in reinen Propylatlösungen der gleichen Konzentration erhaltenen zeigt, dass diese innerhalb der Messgenauigkeit identisch sind, wodurch sehr wahrscheinlich gemacht wird, dass sich das Propylat in den benzolischen Benzophenon- und Propionitril-Lösungen genau in demselben Zustand befindet wie in reinem Benzol, dass es also keinerlei Tendenz besitzt, mit diesen organischen Komplexbildnern Verbindungen einzugehen.

IV. Komplexverbindungen von Alkoholaten mit Halogeniden.

In der Literatur fanden wir eine derartige Verbindung beschrieben, nämlich $Al(OC_2H_5)_3 \cdot AlCl_3$[1]). Ferner sind Verbindungen der Formel $AlCl_2OCH_3$ und $AlCl_2OC_4H_9$ dargestellt worden[2]).

1. $Al(OC_2H_5)_3 \cdot AlCl_3$.

Diese Verbindung stellten wir durch Umsetzung von *Al*-Äthylat in Schwefelkohlenstofflösung mit *Al*-Chlorid her. Zu einer Lösung von *Al*-Äthylat in CS_2 wird $AlCl_3$ im Überschuss gegeben. Die Lösung gerät sofort, während sich das $AlCl_3$ grösstenteils auflöst, in heftiges Sieden (in reinem CS_2 ist $AlCl_3$ praktisch unlöslich). Nach dem Filtrieren, Einengen und Abkühlen fällt die Additionsverbindung aus. Sie ist fast farblos, schön kristallin und schmilzt bei 117°. Die Analyse ergab 35·8% *Cl* statt theoretisch 36·0%. Die Verbindung ist in CS_2 und Benzol sehr leicht löslich.

Tabelle 12 enthält die MG-Bestimmungen in Benzol, Tabelle 13 und 14 die DK-Messungen in Benzol und CCl_4.

Tabelle 12. MG von $AlCl_3 \cdot Al$-Äthylat in Benzol.

p	Δ_F	M	$\frac{M}{M_{th}}$
1·13	0·092	631	2·14
2·02	0·194	531	1·80
2·28	0·229	511	1·73
4·36	0·414	540	1·83
5·48	0·557	506	1·71
8·00	0·813	505	1·71

$M_{th} = 295·4$. Drei Messreihen an zwei verschiedenen Präparaten.

Tabelle 13. DK von $AlCl_3 \cdot Al$-Äthylat in Benzol.

x_2	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_2
0	2·297	87·99	26·56	—
0·00393	2·310	88·59	26·93	121
0·00438	2·307	88·66	26·90	105
0·00730	2·318	89·11	27·19	113
0·00775	2·322	89·18	27·28	120
0·01218	2·341	89·86	27·75	124
0·01855	2·349	90·84	28·18	114

$t = 12°$. Zwei Messreihen.

[1]) Perrier und Prost, C. r. **140**, 147. 1905. Perrier und Pouget, Bl. Soc. chim. Belg. [3] **25**, 554. 1901. [2]) Perrier und Pouget, loc. cit.

Tabelle 14. DK von $AlCl_3 \cdot Al$-Äthylat in Tetrachlorkohlenstoff.

	x_2	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_2
1. Messreihe $t = 11°$	0	2·252	95·51	28·11	—
	0·00158	2·260	95·74	28·32	161
	0·00381	2·266	96·07	28·52	136
2. Messreihe $t = 19°$	0	2·240	96·33	28·17	—
	0·00381	2·260	96·91	28·66	156
	0·00761	2·278	97·44	29·11	154
	0·01611	2·312	98·69	30·03	143
	0·02500	2·351	99·99	31·04	143

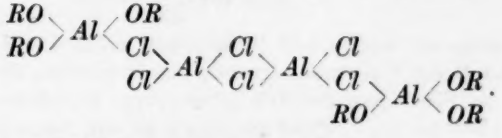
Gemessene Dichte für $x_2 = 0{\cdot}02500$: $d_{19} = 1{\cdot}5732$; daraus $V_2 = 243$.

Die Messungen in den Benzollösungen unterliegen dadurch einer Störung, dass in ihnen eine chemische Reaktion stattfindet, die sich in einer allmählichen Vergrösserung der DK anzeigt. Da schnell gearbeitet wurde, ist anzunehmen, dass die DK-Messungen durch diesen Vorgang nicht sehr beeinträchtigt sind. Dagegen ist es denkbar, dass der anormale Gang der MG-Messungen (Abnahme des MG mit steigender Konzentration) hierdurch verursacht ist. Als die plausibelste Deutung der Messungen erscheint uns demnach die, dass in Benzol Doppelmoleküle $Al_4Cl_6(OC_2H_5)_6$ vorliegen, die einen P_2-Wert von etwa $2 \cdot 115 = 230$ besitzen. Der höhere P_2-Wert in Tetrachlorkohlenstoff lässt, namentlich wegen seines Konzentrationsganges, vermuten, dass hier ein Gleichgewicht zwischen Doppel- und Einfachmolekülen vorliegt; letzteren würde voraussichtlich ein relativ höherer P_2-Wert zukommen. Doch müsste hierfür der Beweis noch durch MG-Messungen erbracht werden.

Die Berechnung des Momentes der dimeren Komplexverbindung ergibt sich aus nachfolgender Aufstellung:

	P_2	$P_E + P_A$	P_0	μ
$Al_4Cl_6(OC_2H_5)_6$	230	150[1])	80	1·92

Auch dieses Moment ist mit einer ringförmigen Anordnung nach dem obigen Schema (von denen mehrere denkbar sind) vereinbar. Jedoch kann in diesem Falle auch gegen eine kettenförmige Anordnung nach S. 302, Anm. 1, kein Einwand erhoben werden. Ein solches Molekül würde in ebener Projektion folgendermassen aussehen:



[1]) Additiv aus den Komponenten (2·29 + 2·46).

Für eine ringförmige Struktur spricht jedoch die Analogie zum *Al*-Äthylat, die in der Molekülgrösse und im Moment besteht. Den Einfachmolekülen, deren Existenz in den Tetrachlorkohlenstofflösungen vermutet wird, muss bei Zugrundelegung der Formel

$$\begin{matrix} RO \\ RO \end{matrix}\!\!>\!Al\!<\!\begin{matrix} R \\ O \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!Al\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

ein nicht unerhebliches Moment zukommen, wenn man voraussetzt, dass die *AlOR*-Bindungen den *AlCl*-Bindungen weder hinsichtlich der Grösse des Momentes als auch (wegen der Winkelung am Sauerstoff) seiner Richtung nach genau entsprechen.

2. Verbindung von *Al-i*-Propylat mit $AlCl_3$.

Die Verbindung dieser beiden Stoffe, die wir erhielten, ist nicht eine einfache Additionsverbindung der Zusammensetzung $Al_2Cl_3(OC_3H_7)_3$, sondern die sowohl aus Benzol wie aus Schwefelkohlenstofflösung gewonnenen Kristalle besassen einen Mehrgehalt an Halogen, der uns eine Verbindung $Al_3Cl_5(OC_3H_7)_4$ annehmen lässt. Mit dieser Annahme ist, wie im folgenden gezeigt wird, nicht nur das Analysenergebnis, sondern auch das gefundene MG und die Polarisation vereinbar.

Zur Herstellung wird am besten so verfahren, wie es für die Chlorid-Äthylat-Verbindung beschrieben wurde. Die beim Abkühlen der Schwefelkohlenstofflösung ausfallenden nahezu farblosen Kristalle wurden mit kaltem CS_2 gewaschen und getrocknet. Ihr Schmelzpunkt ist 116°. Die Analyse ergab 35·6% *Cl* statt theoretisch 35·9% und 16·5% *Al* statt theoretisch 16·4%. Die der Chlorid-Äthylat-Verbindung analoge Additionsverbindung würde 31·5% *Cl* enthalten[1]).

Die MG- und DK-Bestimmungen an dieser Verbindung sind in den Tabellen 15 und 16 zusammengestellt.

Tabelle 15. MG von $Al_3Cl_5(OC_3H_7)_4$ in Benzol.

p	Δ_F	M	$\frac{M}{M_{th}}$
1·91	0·209	470	0·952
4·15	0·444	479	0·969
6·65	0·699	489	0·990

$M_{th} = 494{\cdot}5.$

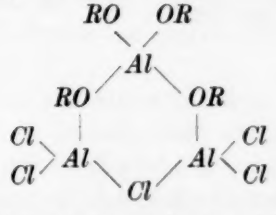
[1]) Auch wenn wir äquivalente Mengen von $AlCl_3$ und *i*-Propylalkohol in Schwefelkohlenstoff zur Umsetzung brachten (mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der *HCl*-Entwicklung), kristallisierte nach dem Abfiltrieren und Abkühlen ein Produkt mit 34·7% *Cl* aus, das also vielleicht ebenfalls grösstenteils aus der oben beschriebenen Verbindung bestand.

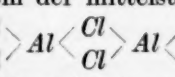
Tabelle 16. DK von $Al_3Cl_5(OC_3H_7)_4$ in Benzol.

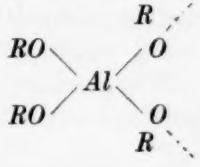
x_2	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_2
0	2·286	88·64	26·60	—
0·00339	2·343	89·69	27·73	361
0·00842	2·420	91·25	29·32	349
0·01183	2·470	92·30	30·36	342

$t = 18°$. Gemessene Dichte für $x_2 = 0{\cdot}01183 : d_{18} = 0{\cdot}8990$. Daraus $V_2 = 398$. P_2 scheint für unendliche Verdünnung einem Grenzwert von etwa 370 zuzustreben.

Das MG entspricht befriedigend der angenommenen Formel. Der Polarisationswert drückt den Unterschied, der zwischen dieser Verbindung und der Chlorid—Äthylat-Verbindung besteht, sehr deutlich aus, denn bei letzterer kommen auf 1 *Al* 58 cm³, bei der Propylatverbindung aber 123. Daraus folgt allein schon, dass diese viel weniger symmetrisch gebaut ist. Bringt man von dem erhaltenen P_2-Wert P_E und P_A in Höhe von 130 in Abzug[1]), so bleibt für P_0 240, was einem Moment von 3·4 Einheiten entspricht. Als Strukturformel, die mit einem solchen Moment in Einklang stehen könnte, scheint uns vor allem die ringförmige Formel



in Frage zu kommen. Man könnte sich ein solches Molekül entstanden denken, indem an die Stelle von einem der mittelständigen, koordinativ zweiwertigen *Cl*-Atome von  die ebenfalls koordinativ zweiwertige, aus einem *Al*-Propylatring (vgl. die Strukturformel auf S. 303) herausgebrochene Gruppe



eintritt.

[1]) Additiv berechnet aus $\frac{5}{3}\,AlCl_3$ und $\frac{4}{3}$ *Al*-Propylat $= \frac{5}{3} \cdot 29 + \frac{4}{3} \cdot 62 = 131$.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit werden Untersuchungen an Alkoholaten mitgeteilt, die beweisen, dass sich die Alkoholate des Aluminiums den Halogeniden insofern unähnlich verhalten, als sie keine Tendenz zur Bildung von Koordinationsverbindungen des Typus $X_3Al \cdot Y$, dagegen offenbar eine ausgesprochene Neigung zur Bildung polymerer Ringmoleküle mit koordinativer Sauerstoff-Brückenbindung besitzen. Die Untersuchung wird durch eine nachfolgende Veröffentlichung über Molekülverbindungen, die zwei verschiedene Alkoholate miteinander bilden, abgeschlossen werden. In dieser wird auch eine Gesamtübersicht über unsere Alkoholatarbeiten gegeben werden.

Diese Arbeit wurde durch ein I.G.-Stipendium, das die Justus-Liebig-Gesellschaft dem einen von uns (W. N.) gewährte, ermöglicht. Wir haben ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Beihilfe und Herrn Prof. WALDEN für die Bereitstellung von Institutsmitteln zu danken.

Rostock. Physikochemisches Institut der Universität.
Mai 1933.

Anomale Elektrolyte[1]).

II. Die elektrische Leitfähigkeit von Jod und Jodverbindungen in Ketonen.

Von

E. J. Birr.

(Eingegangen am 17. 5. 33.)

Die elektrische Leitfähigkeit von Jod und Jodverbindungen wird bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen im Dunkeln in mehreren Ketonen untersucht. Die erhaltenen Resultate machen eine verschiedene Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff (Solvatation, Additionsverbindung, chemische Reaktion) wahrscheinlich, die durch den chemischen Charakter des Lösungsmittels bedingt ist.

Im Jahre 1903 konnte P. Walden[2]) durch Messung der Leitfähigkeit der Halogene in Schwefeldioxyd, Arsentrichlorid und Sulfurylchlorid den Nachweis erbringen, dass diese als Nichtelektrolyte angesehenen Stoffe in gewissen Lösungsmitteln der elektrolytischen Dissoziation unterliegen. In den folgenden Jahren sind dann eine grosse Anzahl weiterer Beispiele „anomaler Elektrolyte" bekannt und näher untersucht worden[3]).

Die vorliegende Serie von Experimentalarbeiten beschäftigt sich mit dem elektrochemischen Verhalten der Halogene in nichtwässerigen Lösungsmitteln. Nach der Untersuchung des Verhaltens von Jod in Pyridin bringt die vorliegende Arbeit die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen von Jodlösungen in verschiedenen Ketonen. Nur für Aceton liegen ältere Messungen ziemlich konzentrierter Lösungen vor[4]). Jedoch wurde die zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit nicht berücksichtigt. Für andere physikalische Eigenschaften, wie Lichtabsorption in Jodlösungen, liegen genauere Daten vor[5]), die jedoch auch keinen tieferen Einblick in die Wechselwirkung zwischen den Ketonen als Lösungsmittel und den Halogenen als gelösten Stoffen ermöglichten.

Die experimentellen Resultate dieser Untersuchung sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt. Neben der Zeit in Minuten sind die spezifischen und molaren Leitfähigkeiten (bezogen auf J_2 bzw.

---

[1]) Anomale Elektrolyte. I.: Audrieth und Birr, J. Am. chem. Soc. **55**, 668. 1933. [2]) Walden, Z. physikal. Ch. (A) **43**, 385. 1903. [3]) Walden, Leitvermögen, Bd. III, S. 138. [4]) Shaw, J. physical Chem. **17**, 173. 1913. [5]) Getman, J. Am. chem. Soc. **50**, 2883. 1928.

auf JCN und JCl_3) angegeben. Die molaren Leitfähigkeiten der Jodlösungen wurden nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels berechnet.

Das zu den Messungen verwendete Jod wurde durch mehrmalige Sublimation zusammen mit Jodkalium gereinigt und über konzentrierter Schwefelsäure im Exsiccator aufbewahrt. Die untersuchten Lösungen wurden, wenn nicht ausdrücklich anderes bemerkt ist, vor Licht geschützt.

1. Aceton.

Die Messreihe 1 wurde bei 0° ausgeführt. Die Konzentration des Jods betrug 0·000646 Mol J_2 im Liter Aceton. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels war bei 0° $\varkappa = 4{\cdot}12 \cdot 10^{-8}$. In den tabellierten $\varkappa$- und λ-Werten ist die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels von der Leitfähigkeit der Lösungen abgezogen. Maximal betrug diese Korrektur 0·6%.

Tabelle 1. Jod in Aceton. 0°.

x	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	x	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	x	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
0	0·6483	10·03	60	4·444	68·80	210	4·394	68·03
5	0·9354	14·48	**90**	**4·444**	**68·80**	270	4·378	67·78
10	1·170	18·11	120	4·444	68·80	450	4·297	65·46
25	1·748	27·06	150	4·428	68·55	2670	4·190	64·86
40	3·170	49·09	180	4·411	68·28			

Die Farbe der Jodlösungen in Aceton war braun. Die letzte Lösung gab mit in Aceton gelöstem Silbernitrat nach kurzer Zeit — jedoch nicht momentan — eine Trübung.

In einem weiteren Versuch wurden etwa 100 cm³ reinstes Aceton mit 10 g reinem Jod versetzt und nach etwa einwöchentlichem Kochen am Rückflusskühler fraktioniert destilliert. Neben Aceton erhielten wir geringe Mengen von Wasser, und als Hauptbestandteil ein bei der Destillation sich teilweise zersetzendes, dunkel gefärbtes Öl, dessen Destillationsprodukte an der Luft sehr stark Jodwasserstoff abspalteten. Destillationstemperatur und Verhalten wiesen auf Dijodisopropylalkohol hin[1]). Im Destillationskolben blieb eine verkohlte Masse zurück.

2. Methyläthylketon[2]).

In den nachfolgenden Tabellen 2 bis 7 ist die zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit des Jods in Methyläthylketon bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen wiedergegeben.

[1]) Claus, Lieb. Ann. **168**, 24. 1873. [2]) Das zu den Messungen verwendete Methyläthylketon wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt. Vgl. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 4. 1931.

Tabelle 2. Jod in Methyläthylketon ($t = -16°$; $c_{J_2} = 0{\cdot}001113$). Eigenleitfähigkeit des Solvens $7{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$, maximale Korrektur 1%.

v	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	v	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	v	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
0	0·990	8·9	75	2·319	20·8	375	3·685	33·1
5	1·227	11·0	105	2·593	23·3	420	3·811	34·2
10	1·354	12·2	135	2·772	24·8	480	4·087	36·7
15	1·467	13·2	175	3·087	27·7	**600**	**4·519**	**40·6**
20	1·533	13·8	195	3·239	29·1	1800	4·193	37·7
30	1·757	15·8	225	3·297	29·6	3000	3·124	28·0
45	1·982	17·8	255	3·407	30·6			
60	2·159	19·4	315	3·650	32·8			

Die so erhaltene Lösung wurde auf 0°, dann auf 25° erwärmt und wieder auf 0° und −16° im Laufe von $1^1/_2$ Stunden abgekühlt. Wir erhielten folgende Werte:

$t°$	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
−16	3·124	28·0
0	3·906	35·1
25	4·785	43·0
0	3·605	32·4
−16	2·756	24·8

Die Tabellen 3, 4 und 5 geben die zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit des Jods in Methyläthylketon bei 0° bei verschiedenen Konzentrationen wieder.

Tabelle 3. Jod in Methyläthylketon ($t = 0°$; $c = 0{\cdot}000808$).

v	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	v	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	v	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
60	4·325	53·5	1200	3·957	48·9	3840	0·564	7·0
120	4·170	51·6	1680	3·646	45·1			

Tabelle 4. Jod in Methyläthylketon ($t = 0°$; $c = 0{\cdot}001585$). Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $9 \cdot 10^{-8}$.

v	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	v	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	v	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
70	6·171	38·9	1245	7·152	45·1	2880	4·988	31·5
90	7·331	46·3	1425	6·664	42·1	3060	4·651	29·4
180	**7·820**	**49·3**	1545	6·374	40·2	4095	3·754	23·7
210	7·718	48·7	1665	6·171	38·9			
1185	7·240	45·7	2610	5·403	34·1			

Tabelle 5.

Jod in Methyläthylketon ($t = 0°$; $c = 0{\cdot}00219$).

Eigenleitfähigkeit des Solvens $5 \cdot 10^{-8}$.

z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
0	2·130	9·7	45	6·175	28·3	150	10·62	48·4
5	2·894	13·2	60	7·028	32·1	180	10·57	48·2
10	3·480	15·9	75	7·928	36·2	1170	9·781	44·6
20	4·410	20·1	90	8·912	40·7	1650	8·695	39·7
30	5·146	23·7	**120**	**10·66**	**48·6**	4170	5·457	24·9

Die elektrische Leitfähigkeit des Jods in Methyläthylketon bei 25° ist in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6.

Jod in Methyläthylketon ($t = 25°$; $c = 0{\cdot}000656$).

Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $7{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$.

z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
0	1·543	23·5	30	3·925	59·4	165	3·067	46·7
5	2·325	35·4	45	3·746	57·4	480	2·339	35·7
10	**4·171**	**65·0**	60	3·624	55·2	1080	1·679	25·6
15	**4·171**	**65·0**	90	3·420	52·1	1620	1·017	15·5
20	4·069	61·0	120	3·239	49·4	4080	0·286	4·4

Die Farbe der Jodlösungen in Methyläthylketon änderte sich ebenfalls mit der Zeit. Die ursprüngliche Lösung war stets braun gefärbt, die Farbe wurde jedoch bei längerem Stehen blasser. Bei dem in Tabelle 6 wiedergegebenen Versuch erhielten wir am Ende des Versuches eine fast farblose Lösung. Mit in Aceton gelöstem Silbernitrat ergaben die Lösungen erst nach einiger Zeit eine Trübung.

Gleichfalls wurde das Verhalten von Jodcyan und von Jodtrichlorid in Methyläthylketon untersucht.

Tabelle 7.

Jodcyan in Methyläthylketon ($t = 25°$; $c = 0{\cdot}00453$).

Eigenleitfähigkeit des Methyläthylketons $7{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$.

z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
0	0·0289	0·064	390	0·0358	0·079	2640	0·0537	0·118
15	0·0315	0·071	1170	0·0430	0·095	3090	0·0545	0·120
60	0·0324	0·072	1410	0·0472	0·104	4080	0·0612	0·135
150	0·0342	0·076	1710	0·0485	0·107			

Tabelle 8.

Jodtrichlorid in Methyläthylketon ($t = 25°$; $c = 0{\cdot}00195$).

Eigenleitfähigkeit des Solvens $9{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$. Die λ-Werte sind auf Mol pro Liter bezogen.

z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
0	3·904	19·6	7	1·947	9·8	75	2·659	13·3
1	2·489	12·4	10	2·165	10·9	90	3·252	16·3
2	2·125	10·6	15	2·463	12·4	120	4·111	20·6
3	1·947	9·8	30	2·926	14·7	180	4·783	24·0
4	1·825	9·2	45	3·345	16·8	**1080**	**6·271**	**41·4**
5	**1·797**	**9·0**	60	2·773	13·9	3000	4·050	20·3

Jodtrichlorid löst sich in Methylketon unter Wärmeabgabe fast farblos. Innerhalb weniger Minuten wird die Lösung jedoch gelblich, nach 15 Minuten ist sie intensiv gelb gefärbt. Die Farbe vertieft sich im Laufe des Versuches immer weiter und ist nach 15 Stunden tief braun. Im vorstehenden Versuch war die Lösung — ebenso wie in allen übrigen Versuchen dieser Arbeit — vor Lichteinwirkung geschützt, sie wurde jedoch in der Zeit 45 bis 75 Minuten der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, was sich in der vorstehenden Tabelle in einem starken Abfall der Leitfähigkeit äussert.

Die Lösungen von Jodtrichlorid in Methyläthylketon reagieren sauer und geben mit in Methyläthylketon gelöstem Silbernitrat sofort einen Niederschlag.

Eine weitere Messreihe von Jodtrichlorid in Methyläthylketon ist in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9.

Jodtrichlorid in Methyläthylketon ($t = 25°$; $c = 0{\cdot}0075$).

Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $6{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$.

z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
1	8·693	11·4	10	7·702	10·2	60	13·41	17·9
2	7·570	10·1	15	8·693	11·6	90	15·04	20·0
3	**6·172**	**8·2**	30	10·67	14·2	120	16·46	22·0
5	**6·172**	**8·2**	45	12·22	16·3	1020	30·09	40·1

Auch die vorstehende Messreihe zeigt das Absinken der Leitfähigkeit in den ersten Minuten des Versuchs.

3. Acetophenon[1]).

Als weiteres Solvens für Jod wurde Acetophenon gewählt. Wir untersuchten zuerst die zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit des Jods in diesem Lösungsmittel.

Tabelle 10. Jod in Acetophenon ($t = 25°$; $C = 0{\cdot}00615$).
Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $5 \cdot 10^{-8}$.

z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	z	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
5	7·375	12·00	90	7·480	12·18	3900	6700	10·90
60	7·442	12·12	**1080**	**7·708**	**12·56**			

Auch hier zeigen die tiefbraunroten Lösungen eine zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit des Jods, jedoch ist sie lange nicht so intensiv ausgeprägt wie in Aceton und in Methyläthylketon.

Die Lösungen gaben mit Silbernitrat nach einiger Zeit eine Trübung.

Die Tabelle 11 umfasst einige in Acetophenon ausgeführte Verdünnungsreihen. Die einzelnen Messungen wurden innerhalb 1 Stunde nach Herstellung der Lösung ausgeführt.

Tabelle 11. Jod in Acetophenon ($t = 25°$).
Vier Messreihen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels 2 bis $5 \cdot 10^{-8}$.

c	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	c	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	c	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
0·000071	0·114	16·08	0·00120	1·847	15·40	0·0122	13·04	10·78
0·000301	0·483	16·04	0·00552	7·104	12·84	0·0166	15·33	9·26
0·000363	0·614	16·92	0·00663	8·683	13·10			
0·000734	1·161	15·80	0·0101	11·61	11·54			

4. Benzophenon.

Benzophenon für wissenschaftliche Zwecke von Kahlbaum wurde im Hochvakuum fraktioniert destilliert und die Mittelfraktion noch einmal im Hochvakuum in einer vollständig verschmolzenen gläsernen Destillationsapparatur einer Destillation unterworfen. Das so gewonnene Produkt hatte bei 50° eine Eigenleitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-8}$. Jod ist in Benzophenon mit roter Farbe in verdünnteren, mit rotvioletter Farbe in konzentrierteren Lösungen löslich.

---

[1]) Über die Reinigung von Acetophenon vgl. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 26. 1933.

Tabelle 12. Jod in Benzophenon ($t = 50°$).

c	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	c	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
0·000624	0·00475	0·076	0·00939	0·02931	0·032
0·001461	0·00663	0·044	0·01724	0·04914	0·028
0·003767	0·01194	0·032			

Die Leitfähigkeit und Farbe der konzentriertesten Lösung hatte sich nach 36stündigem Stehen bei 50° nicht verändert.

Als letztes Solvens für Jod wählten wir

5. Cyclohexanon[1]).

Die Lösungen wurden bei 0 und 25° untersucht.

Tabelle 13. Jod in Cyclohexanon ($t = 0°$).

c	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	c	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
0·000571	0·4965	8·70	0·00324	2·226	6·90
0·00120	0·9715	8·10	0·01315	7·978	6·06

Die Farbe der Lösungen ging mit steigender Konzentration von hellgelb in braun über. Nach 40 Stunden war die Leitfähigkeit der konzentriertesten Lösung unverändert.

Tabelle 14. Jod in Cyclohexanon ($t = 25°$).
Eigenleitfähigkeit des Cyclohexanons 6 bis $8 \cdot 10^{-8}$. Zwei Messreihen.

c	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	c	$\varkappa \cdot 10^5$	λ
0·000351	0·5267	15·0	0·0080	8·566	10·9
0·000575	0·7280	12·6	0·0094	11·18	11·8
0·000800	1·102	13·9	0·0131	13·34	10·2
0·001355	1·625	12·0	0·0191	21·74	11·4
0·002935	3·447	11·8	0·0208	21·76	10·5

Die Farbe der Lösungen änderte sich mit wachsender Konzentration von intensiv gelb bis rotbraun. Die Leitfähigkeit der konzentriertesten Lösung hatte sich nach 18 Stunden nicht geändert.

Nach dem in den obigen Tabellen wiedergegebenen elektrochemischen Verhalten des Jods kann man die Ketone in drei Gruppen einteilen:

In der einen Klasse dieser Solventien löst sich das Jod mit brauner Farbe. Die Leitfähigkeit der Lösungen ist zeitlich veränderlich, sie

[1]) Über die Reinigung des Cyclohexanons vgl. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 32. 1933.

steigt auf ein Maximum um dann auf Null zu sinken. Zu den Solventien dieser Gruppe gehören Aceton, Methyläthylketon und Acetophenon.

Dieses letztere Lösungsmittel nähert sich in seinem Verhalten schon dem Cyclohexanon, das ebenfalls Jod mit brauner Farbe löst. Die Lösungen besitzen eine ziemlich hohe Leitfähigkeit, eine zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit ist jedoch nicht zu beobachten.

Als ein Typus einer dritten Gruppe ist das Benzophenon anzusprechen, in dem Jod mit rotvioletter Farbe und sehr geringer, zeitlich konstanter Leitfähigkeit löslich ist.

Zur Erklärung des elektrochemischen Verhaltens des Jods bzw. der Jodhalogenide in den Ketonen sind drei Möglichkeiten heranzuziehen.

1. Die Umwandlung der fest wohl homöopolar[1]) gebauten Halogene beim Lösen in einen Elektrolyten: $J_2 \xleftrightarrow[\text{Solvens}]{} (J^{'}J^{'}) \rightleftarrows J^{'} + J^{'}$, also die elektrolytische Dissoziation der Halogene, die zuerst von WALDEN[2]) auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen von Halogenen in nichtwässerigen Lösungsmitteln ausgesprochen wurde.

2. Lösungsmittel und gelöstes Halogen vereinigen sich zu einer Additionsverbindung[3]), Solv. $+ J_2 \rightleftarrows$ (Solv. J_2), die als Pseudosalz einer elektrolytischen Dissoziation fähig ist.

3. Solvens und Halogen treten in chemische Wechselwirkung, die zur Ausbildung eines Elektrolyten führt.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse in den untersuchten Solventien im Benzophenon. Die geringe und zeitlich konstante Leitfähigkeit ebenso wie die rotviolette Farbe der Lösungen machen die Annahme einer Additionsverbindung zwischen Jod und Lösungsmittel unwahrscheinlich. Vielmehr ist die Umwandlung des fest nicht polar gebauten Jods beim Lösen in einen Elektrolyten anzunehmen, der dann seinerseits in ein positiv und ein negativ geladenes Jodion zerfällt. Das Lösungsmittel beteiligt sich wahrscheinlich dabei sowohl bei der Umwandlung des Jods in einen Elektrolyten wie bei der Solvatation der Ionen, ohne dass es zu der Ausbildung von „chemischen Ver-

[1]) GRIMM und SOMMERFELD, Z. Physik **36**, 36. 1926. SPONER, Z. Elektrochem. **34**, 484. 1928. [2]) WALDEN, Z. physikal. Ch. **43**, 426. 1903. [3]) Vgl. z. B. die zahlreichen Additionsverbindungen von Jod und Pyridin, die von CARLSOHN (Über eine neue Klasse von Verbindungen des positiv einwertigen Jods, Leipzig 1932) dargestellt wurden und das elektrochemische Verhalten einiger dieser Verbindungen in Pyridin (AUDRIETH und BIRR, J. Am. chem. Soc. **55**, 668. 1933).

bindungen" kommt. Bei der Solvatation wird das positiv geladene Jod bevorzugt sein, da das Jod als Anion in Ketonen kaum solvatisiert ist[1]).

In Cyclohexanon haben die Jodlösungen gleichfalls zeitlich konstante Leitfähigkeit. Sie ist jedoch bedeutend grösser als in Benzophenon. Im Gegensatz zu Benzophenon ist die Farbe der Lösungen braun. Nach BECKMANN, STOCK, WAENTIG[2]) und anderen Autoren liegt in den braunen Lösungen des Jods eine Additionsverbindung zwischen Jod und dem in irgendeiner Form ungesättigten Solvens vor, während gesättigte Solventien das Jod mit violetter Farbe lösen. Während das Benzophenon nur die Rolle eines Solvatationsmittels gegenüber dem Jod einnimmt, bildet das Cyclohexanon mit dem gelösten Jod eine Additionsverbindung, die einer weitgehenden elektrolytischen Dissoziation fähig ist. Die Bindung kommt durch den Sauerstoff der Ketogruppe zustande, entweder durch Betätigung von Nebenvalenzen oder durch Umwandlung in eine in irgendeiner Form dissoziationsfähige $=C^{-J}_{-OJ}$-Gruppe. Diese letztere Annahme ist wohl die wahrscheinlichere, wobei aber zu bemerken ist, dass, da die Leitfähigkeit des Jods in Cyclohexanon zeitlich konstant ist, die Addition des Jods an das Lösungsmittel und die Umwandlung der Additionsverbindung in einen wahren Elektrolyten momentan verlaufen müssten. Die Bindung kann andererseits nicht sehr stabil sein, da durch Schütteln mit Quecksilber die Lösungen vollständig (ebenso wie die Lösungen des Jods in Benzophenon) entfärbt werden.

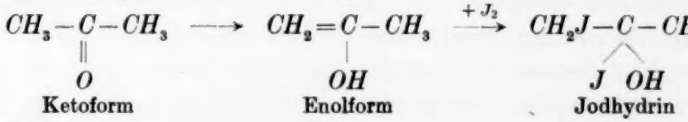
Ganz anders geartet sind jedoch die Reaktionen zwischen Jod und den übrigen Ketonen. Sowohl in Aceton, Methyläthylketon und Acetophenon sind die Leitfähigkeiten der Jodlösungen zeitlich nicht konstant, sondern steigen auf einen beträchtlichen Maximalwert an und sinken dann langsam auf Null. Es müssen in diesen Solventien also mindestens zwei Reaktionen ablaufen: Bildung eines Elektrolyten aus Lösungsmitteln und gelöstem Stoff und Umwandlung dieses Elektrolyten in einen Nichtelektrolyten.

Zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Lösungen ist folgendes zu bemerken. Die Farbe der Lösungen ist braun. Mit abnehmender Leitfähigkeit verblasst auch die Farbe der Lösungen. Überführungsversuche zeigten, dass die gefärbten Teilchen zur Kathode wandern. Freie Jodionen konnten in der Lösung nicht nach-

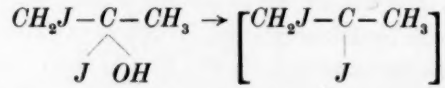
[1]) Vgl. WALDEN und BIRR, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 50. 1931. [2]) Literaturzusammenstellung siehe GMELIN, 8. Aufl., Jod, Lieferung 1, S. 126, Berlin 1931.

gewiesen werden, wenigstens scheinen sie, da die Fällung mit Silberionen erst nach einiger Zeit auftrat, nicht primär in der Lösung vorhanden zu sein, sondern sich erst durch eine Zwischenreaktion zu bilden. Ebenso gelang es nicht, Wasserstoffionen durch Indikatoren (Lackmus, Phenolphthalein) nachzuweisen, vielmehr deuteten diese Versuche auffallenderweise auf die Anwesenheit von Hydroxylionen hin, jedoch konnte ein sicherer Nachweis nicht geführt werden. Als Endprodukt der Reaktion sind mindestens zweifach jodierte Ketone oder deren Alkohole anzusehen.

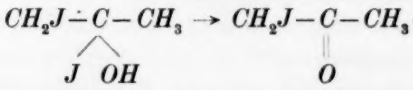
Die Tatsache, dass die komplizierten Vorgänge des Aufbaues und Abbaues eines Elektrolyten nur in den Ketonen stattfinden, in denen die Möglichkeit gegeben ist, die Ketoform in die Enolform umzuwandeln, legt den Gedanken nahe, die Enolform der Ketone als den Ausgangspunkt der Addition des Jods an das Lösungsmittel zu wählen. Es würden sich dann für Aceton formelmässig zwanglos folgende Reaktionen ergeben:



Dieses Jodhydrin des Acetons wäre der Pseudo-Elektrolyt, der der folgenden Dissoziation unterliegt:

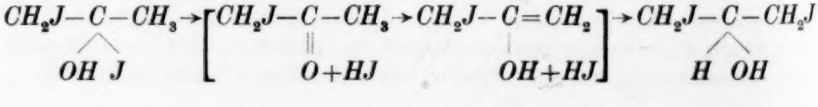


Bei Zusatz von Silberionen könnte das Jodhydrin Jodwasserstoff abspalten:



wodurch das sekundäre Auftreten von negativen Jodionen verständlich wäre.

Als zweite Phase der Reaktion, die bedeutend langsamer als die Elektrolytbildung verläuft, wäre die Umwandlung des Jodhydrins in einen zweifach jodierten Isopropylalkohol anzunehmen, eventuell unter intermediärer Abspaltung von Jodwasserstoff und Umwandlung der Keto- in die Enolform:



Als Endprodukt der Reaktion hätten wir dann einen zweifach jodierten Isopropylalkohol erhalten, der keiner elektrolytischen Dissoziation mehr fähig ist, den wir auch tatsächlich, wenn auch nicht als alleiniges Produkt isolierbar, in dem nach Tabelle 1 beschriebenen Versuch erhielten.

Für Jod in den anderen Ketonen würde dann eine ähnliche Formulierung gelten.

Die Leitfähigkeit der Lösungen in den Anfangszeiten der Versuche ist aber kein direkter Massstab für die Menge des gebildeten Jodhydrins, da an ihr auch das noch nicht umgesetzte, aber elektrolytisch dissoziierte Jod beteiligt ist. Diese Erscheinung ist besonders auffällig an den Messungen des Jodtrichlorids in Methyläthylketon (Tabellen 8 und 9). Hier fällt die Leitfähigkeit in den ersten Minuten auf ein Minimum, um erst dann langsam auf ein Maximum zu steigen und dann wieder zu sinken. Es laufen folgende Vorgänge teils gleichzeitig, teils hintereinander ab: Das elektrolytisch dissoziierte Jodtrichlorid bildet mit dem Solvens eine undissoziierte Additionsverbindung[1]) (schneller Reaktionsverlauf), diese wird in eine dissoziierende Verbindung umgewandelt (langsamer Reaktionsverlauf) und diese wiederum in einen Nichtelektrolyten (langsamer Reaktionsverlauf). Jedoch sind die Vorgänge hier wesentlich komplizierter als mit Jod, so dass eine formelmässige Darstellung nicht möglich ist.

Ähnlich wie Jod verhält sich das Jodcyan in Methyläthylketon, nur laufen die Reaktionen viel langsamer ab und der gebildete Elektrolyt ist bedeutend schwächer. Diese Erscheinungen sind die gleichen, wie wir sie schon früher für diesen Stoff in Pyridin[2]) beobachtet hatten.

Zusammenfassung.

1. Es werden Leitfähigkeitsmessungen von gereinigtem Jod, Jodcyan und Jodtrichlorid in sorgfältig gereinigten Ketonen (Aceton, Methyläthylketon, Acetophenon, Cyclohexanon und Benzophenon) unter Ausschluss des Lichtes bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen mitgeteilt.

2. Die elektrochemischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der untersuchten Lösungen machen folgende Reaktionen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff wahrscheinlich.

[1]) Als weitere Möglichkeit ist eine chemische Reaktion zwischen Solvens und gelöstem Stoff anzunehmen. [2]) Vgl. Audrieth und Birr, J. Am. chem. Soc. 55, 668. 1933.

In den Ketonen, die einer Enol-Umlagerung fähig sind, tritt eine chemische Umsetzung mit dem Solvens ein. Das Jod wird unter Bildung eines Jodhydrins, eines Pseudo-Elektrolyten, addiert, der später in einen Nichtelektrolyten umgewandelt wird.

In Cyclohexanon tritt eine elektrolytisch dissoziierte Additionsverbindung auf, die keiner zeitlichen Veränderung unterliegt.

In Benzophenon beschränkt sich die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff wahrscheinlich auf die Solvatation des in ein positives und ein negatives Ion dissoziierenden Jods.

3. Ähnlich wie Jod verhält sich Jodcyan. Die Vorgänge in den Lösungen des Jodtrichlorids sind komplizierter.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. WALDEN für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stets förderndes Interesse meinen besten Dank abzustatten.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.
Mai 1933.

Über Solvosysteme chemischer Verbindungen.

Von

L. F. Audrieth[1])

(Eingegangen am 15. 5. 33.)

Es werden die Parallelen, die sich zwischen Reaktionen in Wasser einerseits und nichtwässerigen Lösungen andererseits ergeben, an einigen Beispielen dargelegt, die sich hauptsächlich auf Ammoniak und Hydrazin als Lösungsmittel beziehen.

Zur Einteilung der Lösungsmittel sind viele Versuche gemacht worden, wobei man sich entweder auf ihre physikalischen oder auf ihre chemischen Eigenschaften stützte, aber keiner von ihnen scheint auf alle verschiedenartigen Erscheinungen, die beim näheren Studium der Lösungsmittel angetroffen werden, erfolgreich anwendbar zu sein. So sind die rein physikalischen Eigenschaften, wie die Dielektrizitätskonstante, nur in einem begrenzten Sinne als Einteilungsmerkmale brauchbar. Es ist richtig, dass allgemeine Regeln aufgestellt werden können, z. B., die dass die ionisierende Kraft eines Solvens um so grösser ist, je höhere Dielektrizitätskonstante es besitzt, — aber dieser Satz steht nicht im Einklang mit dem Befund von Walden[1]) und seinen Mitarbeitern, dass eine grosse Zahl von Elektrolyten sich in manchen Lösungsmitteln, wie Wasser, Hydrazin und den Alkoholen, gleichmässig stark verhält, während in anderen Lösungsmitteln, wie Aceton und Pyridin, Aufteilung in starke, mittelstarke und schwache Elektrolyte eintritt.

Eine neue Richtung in der Systematik der Lösungsmittel, die von Brönsted[2]) u. a. gepflegt wird, stützt sich auf deren Affinität zum Proton oder Wasserstoffion. Sie hat zu interessanten Resultaten geführt und namentlich die Phänomene der Säure- und Basenfunktion in vielen verschiedenartigen Lösungsmitteln aufzuklären vermocht, aber sie hat gleichzeitig Begriffe eingeführt, die von den klassischen Begriffen der Säure- und Basentheorie stark abweichen. Sie geht von einem rein physikochemischen Standpunkt und hat der Forschung ein ausgedehntes Feld eröffnet, das in Europa wie in Amerika eifrig bearbeitet wird.

So empfehlenswert solche Untersuchungen auch sind und so sehr ihr wissenschaftlicher Wert anerkannt werden muss, so scheinen sie doch den besonderen chemischen Charakter des Lösungsmittels

[1]) Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929. [2]) Brönsted und Guggenheim, J. Am. chem. Soc. **49**, 2554. 1927. Brönsted, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2049. 1928. Siehe auch Hall, Chem. Rev. 8, 191. 1931.

nicht hinreichend zu berücksichtigen. Denn dieser ist es, der die Art der Reaktionen, die in ihm ausgeführt werden können, bestimmt, — und von diesem Gesichtspunkt aus kann es lohnend erscheinen, gewisse Lösungsmittel und ihnen zugeordnete Verbindungen in derselben Weise gemeinsam zu betrachten, wie man die gewöhnlichen Säuren, Basen und Salze in Beziehung setzt zum Wasser als ihrem „Stammlösungsmittel“[1]).

Es muss von vornherein bemerkt werden, dass auch diese Betrachtungsweise nur ein begrenztes Anwendungsgebiet hat. Es ist gefährlich, Analogien zu überspannen. Weiterhin ist zu sagen, dass die Betrachtung von Lösungsmitteln als Stammsubstanzen von Solvosystemen nicht notwendigerweise im Widerspruch steht zu den neueren Theorien der Säure-Basen-Funktion.

Solvosysteme.

Wir wollen die Begriffe Stammlösungsmittel und Solvoverbindungen kurz definieren:

1. Ein Stammlösungsmittel ist eine Substanz, von der ein Solvosystem von Säuren, Basen und Salzen abgeleitet werden kann.

2. Eine Solvosäure ist entweder eine Anhydrosäure, die ein definiertes „Onium“-Salz mit dem Stammlösungsmittel bildet, oder eine Verbindung, die formell vom Lösungsmittel abgeleitet werden kann, indem man das Kation des Solvens durch ein nicht-metallisches oder elektronegatives Element ersetzt[2]). In beiden Fällen hat die Auflösung der Solvosäure in dem betreffenden Solvens die Bildung von Kationen zur Folge, die mit denen des Stammlösungsmittels identisch sind.

3. Eine Solvobase ist eine Substanz, die vom Stammlösungsmittel abgeleitet werden kann, indem man dessen Kation durch ein elektropositives Element oder Radikal ersetzt. Die Solvobase liefert bei der Auflösung Anionen, die mit denen des Stammlösungsmittels identisch sind.

4. Ein Solvosalz ist eine Verbindung, die namentlich durch die Wechselwirkung einer Solvosäure mit einer Solvobase, wobei das betreffende Stammlösungsmittel als Reaktionsmedium dient, gebildet wird.

Das Ammoniaksystem.

Wenn wir diese Systematik auf Ammoniak anwenden, so finden wir, dass eine ganze Reihe von Verbindungen bekannt ist, die zum

[1]) Englisch: „Parent solvent“.

[2]) Z. B.: $HOH \rightarrow C(OH)_4 \rightarrow CO(OH)_2$; $HNH_2 \rightarrow C(NH_2)_4 \rightarrow CNH(NH_2)_2$.

Ammoniak in demselben Verhältnis stehen wie die gewöhnlichen Aquosäuren, Aquobasen und Aquosalze zu Wasser. Tabelle 1 möge diese Analogie klar machen.

Tabelle 1. Ammono- und Aquoverbindungen.

Ammonoverbindungen	Entsprechende Abkömmlinge des Wassers
KNH_2 Kaliumamid (Ammonobase)	KOH
$PbNH$ Bleiimid	PbO
$K_2Zn(NH)_2 \cdot 2\,NH_3$ Kalium-Ammonozinkat	K_2ZnO_2
$C(NH)(NH_2)_2$ Guanidin, H_2NCN Cyanamid (Ammonokohlensäuren) . . .	$CO(OH)_2$
HN_3 Stickstoffwasserstoffsäure (Ammonosalpetersäure)	HNO_3
$CH_3C(NH)(NH_2)$ Acetamidin (Ammonoessigsäure) . .	CH_3COOH
CH_3CN Acetonitril (Säure-Anammonid)	$(CH_3CO)_2O$
$C(NAg)(NH_2)_2$ Silberguanidin (Ammonosalz)	Ag_2CO_3
CH_3NH_2 Methylamin (Ammono-Alkohol)	CH_3OH
$(C_2H_5)_3N$ Triäthylamin (Ammono-Äther)	$(C_2H_5)_2O$

Natürlich erhebt sich die Frage: „Zeigen diese Substanzen, die wir als Ammonoverbindungen bezeichnen, in flüssigem Ammoniak gelöst, wirklich Eigenschaften, die für die analogen Verbindungen im Wassersystem charakteristisch sind?“ Dass diese Frage bejaht werden darf, kann durch Besprechung von einigen typischen Reaktionen deutlich gemacht werden[1]):

Reaktionen in flüssigem Ammoniak.

(Unterstrichene Verbindungen sind unlöslich.)

(1) $KNH_2 + NH_4Cl \rightarrow KCl + 2\,NH_3$

(2) $2\,KNH_2 + \underline{Zn(NH_2)_2} \rightarrow K_2Zn(NH)_2 \cdot 2\,NH_3$

(3) $C(NH)(NH_2)_2 + AgNH_2 \rightarrow \underline{C(NAg)(NH_2)_2} + NH_3$

(4) $CH_3CN + KNH_2 \rightarrow CH_3C(NK)(NH_2)$

(5) $CH_3NH_2 + 3\,HN_3 \rightarrow HNC(NH_2)_2 + NH_3 + 3\,N_2$

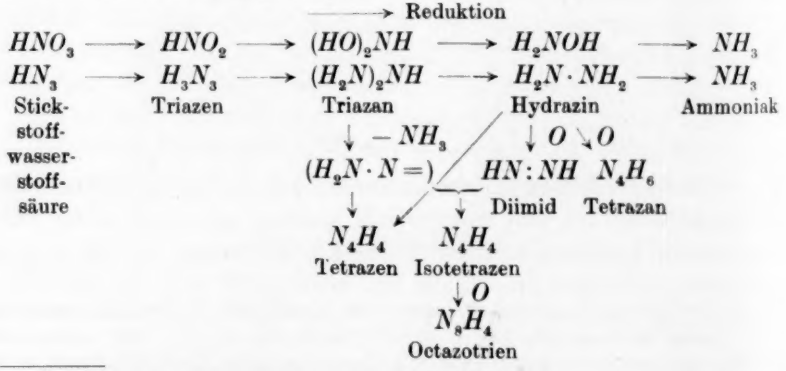
So färbt Kaliumamid, eine Ammonobase, in flüssigem Ammoniak Phenolphthalein rot und reagiert mit Ammoniumchlorid, einer Säure in flüssigem Ammoniak, unter Bildung eines Salzes (1). Es reagiert

[1]) Umfassende Zusammenstellungen von Reaktionen in flüssigem Ammoniak und Literaturhinweise siehe bei Audrieth (Angew. Ch. **45**, 385. 1932) und in den Artikeln von Fernelius und Johnson (J. Chem. Education **5**, 664, 828. 1928. **6**, 20, 441. 1929. **7**, 981, 1291, 1602, 1850, 2600. 1930).

ebenfalls mit in flüssigem Ammoniak löslichen Zinksalzen unter Ausfällung von Zinkamid, das amphotere Eigenschaften zeigt, indem es sich in einem Überschuss von Kaliumamidlösung unter Bildung von Kalium-Ammonozinkat wieder auflöst (2). Guanidin, eine Ammono-Kohlensäure, reagiert mit Silberamid, einer Ammonobase, unter Bildung eines Ammonosalzes (3). Acetonitril steht zu der Ammono-Essigsäure Acetamidin in genau demselben Verhältnis wie Essigsäureanhydrid zu Essigsäure. Folglich reagiert Acetonitril mit Kaliumamid unter Bildung des Ammonosalzes Kalium-Acetamidin (4). Dieses selbe Salz kann auch erhalten werden, wenn man Kaliumamid in flüssigem Ammoniak direkt auf Acetamidin wirken lässt. Dass Stickstoffwasserstoffsäure wirklich eine Ammonosalpetersäure ist, ergibt sich aus seiner Reaktion mit Methylamin, einem Ammonoalkohol, wobei Guanidin entsteht, eine Ammonokohlensäure (5), — gerade wie Methylalkohol zu Kohlensäure oxydiert werden kann. Weitere Beweise dafür, dass Stickstoffwasserstoffsäure sich der Salpetersäure ähnlich verhält, liefern die Tatsachen, dass 1. Mischungen von HCl und HN_3 Edelmetalle lösen, dass 2. die Stickstoffwasserstoffsäure als ein Desammonisierungsprodukt von Ortho-Ammonosalpetersäure aufgefasst werden kann:

$$N(NH_2)_5 - 3\,NH_3 \rightarrow HN_3$$
$$N(OH)_5 - 2\,H_2O \rightarrow HNO_3,$$

und dass 3. die Reduktion von Stickstoffwasserstoffsäure durch verschiedene Reduktionsmittel zu einer Reihe von Produkten führt, die den bei der Reduktion von Salpetersäure erhaltenen ähnlich sind. Verfasser formulierte den Reduktionsmechanismus der Stickstoffwasserstoffsäure wie folgt[1]):



[1]) Audrieth, J. Chem. Education 7, 2055. 1930.

Triazen, die Stammsubstanz der Diazoaminoverbindungen, wurde durch Reduktion von Stickstoffwasserstoffsäure in Lösung erhalten[1]). Gewisse trisubstituierte Triazene können zu Triazanen weiter reduziert werden. Elektrolytische und chemische Reduktion von HN_3 führt zu Hydrazin und Ammoniak. Organische Hydrazine können, je nach dem Grad der Substitution und der Art des Oxydationsmittels, in Tetrazane, Tetrazene, Azoverbindungen (Derivate des Diimids) oder Octazotriene übergeführt werden. Auf diese Weise kann die Beziehung der verschiedenen Stickstoff-Wasserstoffverbindungen zu Ammoniak, als der Stammsubstanz, bis in Einzelheiten wiedergegeben werden, und es hat den Anschein, dass, wie Verfasser schon ausgeführt hat, „liquid ammonia is indeed the most logical solvent for the study of these compounds".

Das Hydrazinsystem.

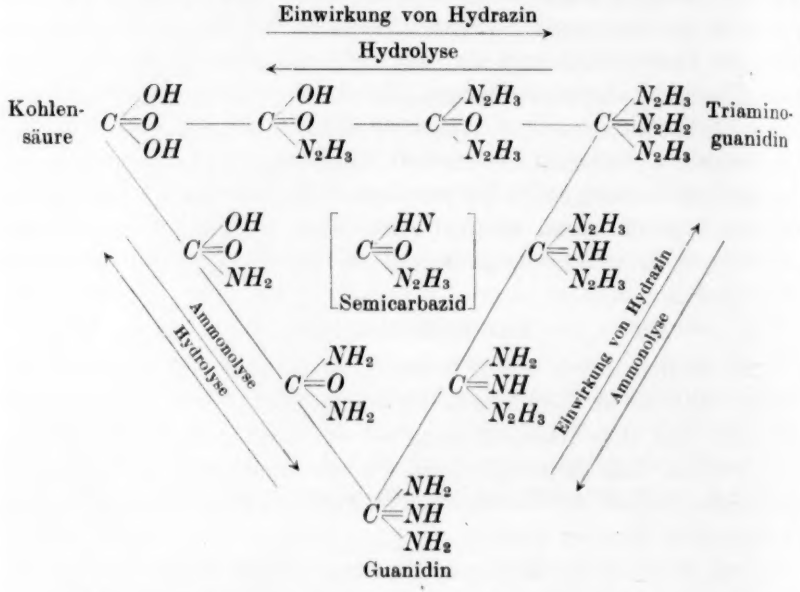
Wir wollen weiter unsere Systematik auf eine Anzahl Hydrazinderivate anwenden. Organische Hydrazinderivate sind ungewöhnlich zahlreich und ihre Klassifizierung ist oft noch unklar. Es soll gezeigt werden, dass Betrachtungen, wie wir sie soeben auf Ammoniak angewendet haben, mit Vorteil auch im Falle des Hydrazins als Stammlösungsmittel benutzt werden.

Dass wasserfreies Hydrazin ein ausgezeichnetes Solvens ist, hat Browne mit seinen Mitarbeitern gezeigt[2]). Reaktionen spielen sich in ihm mit grosser Leichtigkeit ab. So reagiert Natriumhydrazid, eine Base des Hydrazinsystems, mit Hydrazinhydrochlorid unter Bildung eines Salzes. Dass $N_2H_4 \cdot HCl$ in Hydrazin eine Säure ist, wird weiter durch die Tatsache bewiesen, dass es mit Metallen die entsprechenden Chloride bildet. Walden und Hilgert[3]) haben gezeigt, dass wasserfreies Hydrazin ein vorzüglich ionisierendes Lösungsmittel ist, und haben die Leitfähigkeit einer ganzen Anzahl von Salzen darin gemessen.

Untersuchungen, die gegenwärtig in unserem Laboratorium im Gange sind, werden dartun, dass Säurehydrazide ($RCON_2H_3$) und Hydrazidine $\left(RC\begin{matrix}N_2H_2\\N_2H_3\end{matrix}\right)$ Säuren des Hydrazinsystems sind, genau wie Säureamide und -amidine saure Eigenschaften in flüssigem Ammoniak aufweisen.

[1]) Dimroth und Pfister, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2757. 1910. [2]) J. Am. chem. Soc. **37**, 497, 816. 1915. Siehe auch Browne und Wilcoxon, J. Am. chem. Soc. **48**, 682. 1926. [3]) P. Walden und Hilgert, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 241. 1933; Hilgert, Diss., Rostock 1932.

Es ist aufschlussreich, dass die Beziehungen der Hydrazin- und Ammoniakderivate der Kohlensäure zueinander in ihrer einfachsten Form durch das folgende Diagramm dargestellt werden können:



Also sind Guanidin und Triaminoguanidin die Kohlensäureanaloga des Ammoniak- bzw. Hydrazinsystems. Sie sind die Endprodukte, die durch die solvolytische Wirkung von Ammoniak oder Hydrazin auf Derivate der Kohlensäure erhalten werden. Die solvolytischen Zwischenprodukte sind in jedem Falle präparativ hergestellt worden. Carbaminsäure, Harnstoff und Guanidin, sowie ihre Desammonisierungsprodukte Cyanamid, Biuret, Triuret und Cyansäure, sind alle nachgewiesenermassen Säuren in flüssigem Ammoniak[1]). Neue, noch nicht abgeschlossene Untersuchungen, scheinen zu bestätigen, dass Hydrazokohlensäure, Carbohydrazid und Triaminoguanidin saure Eigenschaften in wasserfreiem Hydrazin aufweisen. Die Stellung des Semicarbazids, das zu allen drei Endprodukten Beziehungen hat, führt zu dem Schluss, dass es ebenfalls in den beiden basischeren Solventien, Ammoniak und Hydrazin, saure Eigenschaften

[1]) Franklin, J. Am. chem. Soc. **44**, 486. 1922. Burdick, J. Am. chem. Soc. **47**, 1485. 1925.

haben dürfte. Tatsächlich wurde gefunden, dass es mit metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak eine Natriumverbindung gibt[1]).

Verfasser hat auch darauf hingewiesen, dass Hydroxylamin als Stammsubstanz eines Systems von Verbindungen angesehen werden kann[2]). Zur Klassifizierung von Hydroxylaminderivaten dürfte dies in der Tat ein nützlicher Gesichtspunkt sein. Die leichte Zersetzlichkeit von NH_2OH wird jedoch die eingehende Untersuchung dieses Systems in seinem Stammlösungsmittel voraussichtlich ausschliessen.

Solvosysteme und Grimms Hydridverschiebungssatz.

Es ist bemerkenswert, dass organische Reaktionen, die zur Bildung von Ketiminen, Oximen und Hydrazonen führen, als solvolytische Reaktionen aufgefasst werden können. Sie bestehen einfach in der Ersetzung des ketonischen oder aldehydischen Sauerstoffes durch ihm korrespondierende Gruppen anderer Solvosysteme. Auch Diazotierungsreaktionen, die in der Einwirkung von salpetriger Säure oder ihren Derivaten auf Ammoniak, Hydrazin und Hydroxylamin oder deren Derivate bestehen, sind solvolytischer Natur[3]). In jedem Falle ist es augenscheinlich, dass gewisse Gruppen oder Pseudoatome, wenn wir so sagen wollen, in ihrem Verhalten in bezug auf das zugehörige Stammlösungsmittel einander ähnlich sind. Wenn wir Wasser, Ammoniak, Hydrazin und Hydroxylamin als Stammlösungsmittel berücksichtigen, so kann diese Ähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften in folgender Tabelle zur Darstellung gebracht werden:

HOH	$-OH$	$=O$	
HNH_2	$-NH_2$	$=NH$	$=N$
HN_2H_3	$-N_2H_3$	$=N\cdot NH_2$	$=N\cdot NH-$
$HNHOH$	$-NHOH$	$=NOH$	$=NO-$

Diese Zusammenstellung von Gruppen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften erinnert sogleich an Grimms Hydridverschiebungssatz[4]), bei dem physikalische Eigenschaften als Basis einer ähnlichen Anordnung dienen. Grimm bemerkt dazu (l. c. S. 562), dass die „physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen sich regelmässig ändern, soweit sie im wesentlichen vom Gang der Molekülgrössen ... abhängen. Die chemischen Eigenschaften dagegen kommen zunächst gar nicht zur Gel-

[1]) Nach unveröffentlichten Untersuchungen. [2]) Audrieth, Pr. Illinois Acad. Sci. **22**, 385. 1930. [3]) Audrieth, J. physical Chem. **34**, 538. 1930. [4]) Grimm, Naturw. **28**, 557. 1929.

tung." Es scheint jedoch, dass eine Betrachtung dieser verschiedenen Gruppen unter Berücksichtigung der Stammlösungsmittel, von denen sie sich ableiten, von allen bisher beigebrachten Beweisstücken für die Gültigkeit und allgemeine Anwendbarkeit des Hydridverschiebungssatzes eines der schlüssigsten liefert. Es ist festzustellen, dass die interessanten Folgerungen, die GRIMM aus physikalischen Eigenschaften ableitete, bei genauerer Untersuchung auch für chemische Eigenschaften zutreffend befunden werden, — vorausgesetzt, dass die geeigneten Lösungsmittel dem Vergleich zugrunde gelegt werden.

Andere Solvosysteme.

Noch viele andere Verbindungen können als Stammlösungsmittel von Solvosystemen betrachtet werden; wir erwähnen von ihnen Methan[1]), Fluorwasserstoff[1])[2]), Formamid[3]), Acetamid[3]), Essigsäure[4]), Phosgen[5]), Schwefelwasserstoff[6]), Schwefelsäure[7]). In den meisten Fällen sind Verbindungen bekannt, die ihnen als korrespondierende Solvoverbindungen zugeordnet sind. Vielfach konnten in diesen Lösungsmitteln Reaktionen ausgeführt werden, die die Anwendbarkeit unserer Systematik bewiesen. Mitunter haben sich jedoch experimentelle Schwierigkeiten, die die Lösungsmittel bieten, als ernste Hindernisse ihrer Untersuchung in den Weg gestellt. Jedoch wird die Idee der Solvosysteme sich auch in Zukunft nützlich erweisen und die Voraussage sowohl des wahrscheinlichen Verhaltens chemischer Verbindungen in spezifischen Lösungsmitteln als auch der wahrscheinlichen Reaktionsabläufe in ihnen ermöglichen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. ULICH, Rostock, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die Übersetzung des Manuskripts vom Englischen in die deutsche Sprache.

[1]) FRANKLIN, J. Am. chem. Soc. **46**, 2137. 1924. [2]) SIMONS, Chem. Rev. 8, 213. 1931. [3]) YNTEMA und AUDRIETH, J. Am. chem. Soc. **52**, 2693. 1930. [4]) DAVIDSON, J. Am. chem. Soc. **50**, 1890. 1928. Chem. Rev. 8, 175. 1931. [5]) GERMANN, J. Am. chem. Soc. **47**, 2461. 1925. [6]) WILKINSON, Chem. Rev. 8, 237. 1931. [7]) DAVIDSON, J. Am. chem. Soc. **47**, 968. 1925.

Department of Chemistry, University of Illinois, Urbana (Ill.). April 1933.

Die Leitfähigkeit alkylierter Ammoniumpikrate in wässeriger Lösung bei 0°, 25° und 90°.

III. Über die Hydrolyse der untersuchten Salze.

Von

Per Ekwall.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 3. 33.)

Es werden die Hydrolysegrade von substituierten Ammoniumpikraten bei drei verschiedenen Temperaturen berechnet und die in einer vorhergehenden Arbeit veröffentlichten Leitfähigkeiten und Ionenbeweglichkeiten gemäss der berechneten Hydrolyse korrigiert.

Die Wirkung der Hydrolyse.

Im ersten Teil dieser Arbeit[1]) wurden die Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Lösungen von Pikraten des Ammoniaks und zwölf alkylierter Ammoniumbasen mitgeteilt. Die unvollständig alkylierten Ammoniumbasen sind alle ziemlich schwach, so dass die Möglichkeit besteht, dass die aus den gemessenen Leitfähigkeitsdaten mit Hilfe des Quadratwurzelgesetzes von KOHLRAUSCH extrapolierten Λ_∞-Werte durch eine eventuelle Hydrolyse zu hoch ausgefallen sind. Die unerwartet hohen Temperaturkoeffizienten einiger alkylierter Ammoniumionen[2]) könnten dann möglicherweise eben in der Nichtberücksichtigung der mit der Temperatur recht schnell anwachsenden Hydrolyse ihre Ursache haben. Es ist deshalb die Frage zu untersuchen, in welchem Grade die Leitfähigkeitswerte von der Hydrolyse beeinflusst sein können.

Der theoretische Hydrolysegrad der untersuchten Salze ist in der gewöhnlichen Weise mit Hilfe der Formel

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{c} \cdot \frac{K_W}{K_B} + \frac{K_W}{c^2}}$$

berechnet worden[3]) (γ der Hydrolysegrad, c die Totalkonzentration des Salzes, K_W das Ionenprodukt des Wassers, K_B die Dissoziations-

[1]) P. EKWALL, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 211. 1932. [2]) P. EKWALL, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 442. 1933. [3]) N. BJERRUM, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XXI, S. 12. 1915.

konstante der schwachen Base). Die durch die Hydrolyse gebildete Pikrinsäure kann als vollständig dissoziiert angesehen werden.

Das angewendete Leitfähigkeitswasser hat wohl als hauptsächliche Verunreinigung kleine Mengen von Kohlensäure enthalten. Diese ist zum Teil in $H^{\cdot}$- und $HCO_3^{'}$-Ionen zerfallen. Durch die Gegenwart der starken Pikrinsäure wird die Dissoziation der Kohlensäure zurückgedrängt und die Eigenleitfähigkeit des Wassers verkleinert. Dies muss bei der Berechnung der $\varkappa$-Werte der Salze berücksichtigt werden. Zur Durchführung der Rechnung gingen wir von der Voraussetzung aus, dass die Leitfähigkeit des angewendeten Wassers, ausser von den Ionen des Wassers selbst, ausschliesslich von der Kohlensäure bestimmt ist. Mit Hilfe der Eigenleitfähigkeit und des Ionenproduktes des Wassers, der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure und der Beweglichkeiten des Wasserstoff- bzw. Bicarbonations ist die totale Konzentration der Kohlensäure sowie ihr Dissoziationsgrad in reinem Wasser berechnet worden. Wenn z. B. bei 25° die Eigenleitfähigkeit des Wassers zu $0{\cdot}473 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm gefunden worden war, so berechnet sich, unter Benutzung der Werte 350[1]) für die Beweglichkeit des Wasserstoffions bei unendlicher Verdünnung und 43·7[1]) für die des Bicarbonations sowie von $3{\cdot}50 \cdot 10^{-7}$ für die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure[2]), die Totalkonzentration von gelöstem CO_2 zu $5{\cdot}19 \cdot 10^{-6}$ norm., und ihr Dissoziationsgrad zu etwa 0·23[3]). Die Dissoziationskonstante des Trimethylamins[4]) ist $6 \cdot 10^{-5}$ bei 25°; der Hydrolysegrad z. B. einer 0·000362 norm. Trimethylammoniumpikratlösung ist dann $7{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$. Durch die Hydrolyse werden also $2{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$ Äquivalente Wasserstoffionen der Lösung pro Liter zugeführt. Dieses Anwachsen der Wasserstoffionen-Konzentration der Lösung drängt den Dissoziationsgrad der Kohlensäure auf etwa 0·20 zurück. Dadurch wird die Eigenleitfähigkeit des Wassers erheblich vermindert. In der gleichen Richtung wirkt auch der Umstand, dass die Beweglichkeiten der Kohlensäureionen in der Salzlösung kleiner sind als in reinem Wasser. Bei der Berechnung dieser Beweglichkeiten sind wir von der von Bennewitz, Wagner und Küchler[5]) ent-

[1]) Landolt-Börnstein-Roth, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. I, S. 619; Erg.-Bd. II, S. 1061. [2]) Landolt-Börnstein-Roth, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1080. [3]) Vgl. z. B.: E. W. Washburn, J. Am. chem. Soc. **50**, 106. 1918. [4]) Landolt-Börnstein-Roth, Physikal.-chem. Tabellen, Hb., S. 1157; Erg.-Bd. I, S. 657; Erg.-Bd. II, S. 1093. [5]) K. Bennewitz, C. Wagner und K. Küchler, Physikal. Z. **30**, 623. 1929. H. Falkenhagen, Elektrolyte, S. 235ff., Leipzig 1932.

wickelten Theorie für Elektrolytmischungen ausgegangen, wonach die Beweglichkeit eines in kleiner Konzentration in einer Elektrolytlösung vorkommenden fremden Ions sich nach der Formel

$$l_3^{(12)} = l_{3\infty}^{(12)} - \left[\frac{2{\cdot}788 \cdot 10^6}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} \cdot l_{3\infty}^{(12)} \cdot w' + \frac{41}{\eta_0 (\varepsilon \cdot T)^{1/2}}\right] \cdot \sqrt{c}\,.$$

berechnen lässt. Hierin bedeutet c die Konzentration des Salzes mit den Ionen 1 und 2, w' einen Ausdruck, welcher die drei Ionenbeweglichkeiten l_1, l_2 und l_3 enthält.

Man findet so den Wert 389 (anstatt 394) für die Summe der Beweglichkeiten der Wasserstoff- und Bicarbonationen in einer 0·000362 norm. Trimethylammoniumpikratlösung. Die Eigenleitfähigkeit des Wassers in dieser Lösung wird deshalb nur $0{\cdot}414 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm sein, anstatt $0{\cdot}473 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm in reinem Wasser.

Bei dieser Berechnung ist aber noch nicht berücksichtigt worden, dass auch die Aktivitäten der Kohlensäureionen durch die übrigen Salzionen beeinflusst werden. DAVIES[1]), der diese Wirkung für Lösungen von Kaliumchlorid in „Gleichgewichtswasser" berechnet hat, hebt hervor, dass diese für grosse Verdünnungen nicht vernachlässigt werden darf. Eine ähnliche Berechnung ist für die Trimethylammoniumpikratlösung durchgeführt worden, obwohl das vom Verfasser angewendete Leitfähigkeitswasser nicht mit der Atmosphäre in Kohlensäuregleichgewicht stand und die Verhältnisse in diesen Lösungen wegen der Hydrolyse mit denen in den Kaliumchloridlösungen nicht ganz vergleichbar sind. Der mittlere Aktivitätskoeffizient der Kohlensäureionen in der Pikratlösung ist mit Hilfe der Formel von DEBYE-HÜCKEL

$$\log \cdot f_{\pm} = -\frac{1{\cdot}815 \cdot 10^6}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} \cdot \sqrt{c}$$

berechnet worden[2]). c bedeutet wie vorher die molare Konzentration des Salzes. Der mittlere Aktivitätskoeffizient wird in dieser Weise zu 0·979 gefunden, und daraus kann man die kleine Vergrösserung der Eigenleitfähigkeit des Wassers berechnen; in der erwähnten Trimethylammoniumpikratlösung wird diese zu $+0{\cdot}009 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm gefunden.

Es muss also bei der Berechnung der Leitfähigkeitswerte eine im ganzen $0{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm kleinere Wasserkorrektur angewendet werden, als dies früher gemacht worden ist. Die Äquivalentleitfähig-

[1]) C. W. DAVIES, Trans. Farad. Soc. **25**, 129. 1929. [2]) H. FALKENHAGEN, loc. cit., S. 124.

keit der 0·000362 norm. Trimethylammoniumlösung wird dadurch $\Lambda = 76{\cdot}66$ anstatt 76·51.

Unter Berücksichtigung der veränderten Eigenleitfähigkeit des Wassers ist dann die Wirkung der Hydrolyse auf die Leitfähigkeit des Salzes mit Hilfe der Beziehung

$$\Lambda_{exp} = (1-\gamma)\cdot \Lambda_{Salz} + \gamma \cdot \Lambda_{Säure}$$

berechnet worden. Λ_{exp} bedeutet die bei der Konzentration c gefundene (und in der obigen Weise korrigierte) äquivalente Leitfähigkeit, $\Lambda_{Säure}$ ist die äquivalente Leitfähigkeit der durch die Hydrolyse gebildeten Pikrinsäure und Λ_{Salz} die gesuchte äquivalente Leitfähigkeit des unhydrolysierten Salzes bei der Konzentration $c\cdot(1-\gamma)$; γ bedeutet wie früher den Hydrolysegrad. Die molare Leitfähigkeit der Pikrinsäure ist als Summe der Beweglichkeiten des Pikrat- und Wasserstoffions berechnet. Die erstgenannte ist mit Hilfe der Formel von Onsager[1]) ermittelt:

$$l_{Pikrat} = l_{Pikrat\,\infty} - \left[\frac{0{\cdot}818\cdot 10^6}{(\varepsilon\cdot T)^{3/2}}\cdot l_{Pikrat\,\infty} + \frac{41}{\eta_0(\varepsilon\cdot T)^{1/2}}\right]\cdot\sqrt{c}.$$

Die Beweglichkeit des Wasserstoffions ist wie oben nach Bennewitz, Wagner und Küchler berechnet.

Der Λ-Wert des unhydrolysierten Trimethylammoniumpikrats in einer 0·0003617 norm. Lösung wird in dieser Weise zu 76·42 gefunden.

Dieser Wert wird aber noch etwas zu klein sein, weil die Beweglichkeiten der Trimethylammonium- und Pikrationen durch die Gegenwart der Ionen der Pikrinsäure und der Kohlensäure ein wenig verlangsamt worden sind. Unter Anwendung der Onsagerschen Formel und des früher extrapolierten Wertes 77·95 für Λ_∞ wird diese letzte Korrektur für die als Beispiel genommene Lösung zu +0·003 gefunden. Dieselbe fällt also schon in einer 0·00036 norm. Lösung innerhalb die Fehlergrenzen und wird bei höheren Pikratkonzentrationen noch weniger in Betracht kommen.

In der obigen Weise ist die Einwirkung der Hydrolyse auf die Leitfähigkeit der verschiedenen Pikrate berechnet worden. Dabei sind die in der Tabelle 1 angeführten Dissoziationskonstanten der Basen, der Kohlensäure und des Wassers zur Anwendung gekommen[2]).

[1]) L. Onsager, Physikal. Z. 28, 287. 1927. [2]) Landolt-Börnstein-Roth, Physikal.-chem. Tabellen, Hb., S. 1120, 1157, 1164; Erg.-Bd. I, S. 648, 657, 660; Erg.-Bd. II, S. 1080, 1093.

Tabelle 1. Bei den Berechnungen angewendete Dissoziationskonstanten.

Substanz	Dissoziationskonstante		
	0°	25°	90°
Ammoniak	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$
Monomethylamin	—	$6 \cdot 10^{-4}$	—
Dimethylamin	—	$6 \cdot 10^{-4}$	—
Trimethylamin	—	$6 \cdot 10^{-5}$	—
Monoäthylamin	—	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	—
Diäthylamin	—	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	—
Triäthylamin	—	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	—
Monopropylamin	—	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	—
Dipropylamin	—	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	—
Tripropylamin	—	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	—
Kohlensäure	$2{\cdot}24 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}50 \cdot 10^{-7}$	$6{\cdot}68 \cdot 10^{-7}$
Wasser	$0{\cdot}12 \cdot 10^{-14}$	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-14}$	$52{\cdot}3 \cdot 10^{-14}$

Angaben über den Wert der Dissoziationskonstanten der Ammoniumbasen bei 0° und bei höheren Temperaturen wurden in der Literatur nur für das Ammoniak gefunden. Für die anderen Basen sind deshalb die bei 25° gemessenen Werte verwendet worden.

Die Konstanten der meisten Basen liegen in der Gegend von $5 \cdot 10^{-4}$; nur Trimethylamin und vor allem Ammoniak sind bedeutend

Tabelle 2. Λ_∞-Werte der alkylierten Ammoniumpikrate unter Berücksichtigung der Hydrolyse extrapoliert.

Salz	0°		25°		90°	
		Korrektur		Korrektur		Korrektur
Ammoniumpikrat	55·2	— 0·05	103·9	— 0·2	269·2	— 2·3
Monomethylammoniumpikrat	45·5	0	88·55	— 0·05	234·9	— 0·3
Dimethylammoniumpikrat	42·1	0	82·35	— 0·05	220·2	— 0·3
Trimethylammoniumpikrat	39·25	0	77·85	— 0·10	208·2	— 1·0
Tetramethylammoniumpikrat	38·15	—	75·65	—	205·9	—
Monoäthylammoniumpikrat	38·0	0	77·05	— 0·05	210·6	— 0·2
Diäthylammoniumpikrat	35·05	0	71·8	— 0·10	195·2	— 0·3
Triäthylammoniumpikrat	31·95	0	64·15	— 0·05	182·9	— 0·2
Tetraäthylammoniumpikrat	31·1	—	63·2	—	177·2	—
Monopropylammoniumpikrat	34·8	0	70·65	— 0·05	197·8	— 0·4
Dipropylammoniumpikrat	29·1	0	59·95	— 0·05	175·3	— 0·4
Tripropylammoniumpikrat	27·1	0	55·95	— 0·05	167·0	— 0·4
Tetrapropylammoniumpikrat	29·15	—	55·3	—	—	—

schwächer. Im allgemeinen wird die Hydrolyse bei den vom Verfasser untersuchten Verdünnungen bei 25° sich um einige Hundertstel Prozente bewegen. Bei 90° ist sie, wegen des schnellen Anwachsens der Ionenprodukte des Wassers mit der Temperatur, schon bis zu etwa 0·3 % in den verdünnten Lösungen angewachsen. Der Hydrolysegrad des Trimethylammonium- und des Ammoniumpikrats ist zwei- bis viermal grösser.

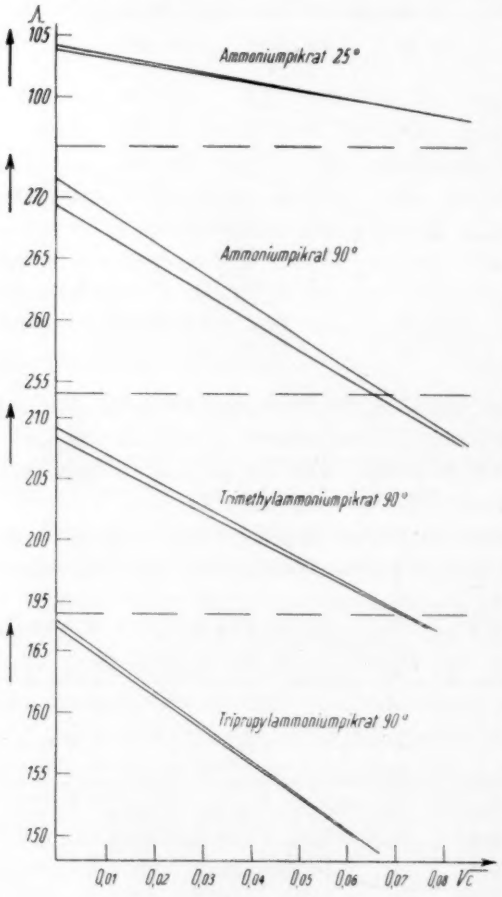


Fig. 1.

Beträchtlichere Korrekturen kommen nur für Ammonium- und Trimethylammoniumpikrat bei 90° vor. Für die übrigen Salze liegen die korrigierten Λ-Werte höchstens ein paar Zehntel niedriger als die ursprünglichen. Bei 25° übersteigt die Korrektur auch für die am stärksten hydrolysierten Salze diesen Wert nicht, und bei 0° macht sie sich kaum bemerkbar. Verfasser verzichtet auf die Wiedergabe des ganzen Zahlenmaterials und führt in der Tabelle 2 nur die aus den korrigierten Λ-Werten mit Hilfe des Quadratwurzelgesetzes neu extrapolierten Λ_∞-Werte an.

Um aber eine deutlichere Vorstellung der Grösse der Einwirkung der Hydrolyse auf die Leitfähigkeit der Pikrate auch bei endlicher Verdünnung zu geben, ist in Fig. 1 die korrigierte Leitfähigkeitskurve neben der ursprünglichen für Ammonium-, Trimethylammonium- und Tripropylammoniumpikrat bei 90° und für Ammoniumpikrat bei 25° wiedergegeben.

Tabelle 3.

Die Beweglichkeiten der alkylierten Ammoniumionen.

Ion	0°		25°		90°	
	l	$l \cdot \eta$	l	$l \cdot \eta$	l	$l \cdot \eta$
Pikration	14·92	0·267	29·86	0·267	84·9	0·267
NH_4^+	40·3	0·721	74·05	0·662	184·3	0·580
$(CH_3)NH_3^+$	30·6	0·547	58·7	0·525	150·0	0·472
$(CH_3)_2NH_2^+$	27·15	0·486	52·5	0·469	135·3	0·426
$(CH_3)_3NH^+$	24·35	0·436	48·0	0·429	123·3	0·388
$(CH_3)_4N^+$	23·2	0·415	45·8	0·410	121·0	0·381
$(C_2H_5)NH_3^+$	23·1	0·413	47·2	0·422	125·7	0·395
$(C_2H_5)_2NH_2^+$	20·15	0·360	41·95	0·375	110·3	0·347
$(C_2H_5)_3NH^+$	17·05	0·305	34·3	0·307	98·0	0·309
$(C_2H_5)_4N^+$	16·2	0·290	33·3	0·298	92·3	0·290
$(C_3H_7)NH_3^+$	19·9	0·356	40·8	0·365	112·9	0·355
$(C_3H_7)_2NH_2^+$	14·15	0·253	40·1	0·269	90·4	0·284
$(C_3H_7)_3NH^+$	12·15	0·218	26·1	0·233	82·1	0·258
$(C_3H_7)_4N^+$	11·25	0·201	25·45	0·228	—	—

In der Tabelle 3 sind dann die aus den obigen Λ_∞-Werten in derselben Weise wie vorher berechneten Ionenbeweglichkeiten sowie die $l \cdot \eta$-Produkte angeführt worden.

Zusammenfassung.

Das Bild, das wir von der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die Wanderung der alkylierten Ammoniumionen in einer früheren Abhandlung[1]) entworfen haben, wird durch die Berücksichtigung der Einwirkung der Hydrolyse auf die Leitfähigkeit nicht verändert. Die Beweglichkeiten der kleinsten Ionen haben einen kleineren, die der drei grossen propylsubstituierten Ionen einen grösseren Temperaturkoeffizienten, als das Stokessche Gesetz es fordert. Nur die Ionen mittlerer Grösse folgen dem Gesetz mehr oder weniger genau.

Åbo (Finnland), Physikalisch-chemisches Institut der Akademie.
Februar 1933.

[1]) P. Ekwall, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 442. 1933.

Leitfähigkeit und Zustand von Elektrolyten in Metallalkylen.

Von

Fr. Hein und H. Pauling.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 6. 33.)

Neue Untersuchungen lassen in Verein mit den bisherigen Arbeiten über die Leitfähigkeit und den Zustand von Elektrolyten in Metallalkylen erkennen, dass letztere den Isolatoren zuzurechnen sind. Zum Unterschied von diesen bilden sie aber wohldefinierte stabile chemische Solvate mit den betreffenden Elektrolyten (Alkalimetallalkyle und quarternäre Ammoniumsalze). Diese geben hohe osmotische Effekte und erscheinen demgemäss wenig assoziiert. Die Solvatation wirkt zudem nivellierend und zeigt, dass das dielektrische Verhalten der Löser nur einen der massgebenden Faktoren ausser den sehr wesentlichen chemischen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff darstellt.

Die Verwendung von Metallalkylen als Löser speziell für Elektrolyte geht zurück auf die Untersuchungen der Salznatur der Alkalimetallalkyle[1]). Diese Substanzen, z. B. Natriumäthyl NaC_2H_5, sind so enorm reaktionsfähig und empfindlich, dass sie durch die üblichen Elektrolytsolvenzien in vielen Fällen momentan äusserst heftig zersetzt werden und auch Schmelzversuche nicht überstehen. Erst die Lösungen in anderen Metallalkylen, wie Zinkäthyl, Zinkpropyl und Aluminiumäthyl, mit denen die Alkalimetallalkyle, allerdings zumeist unter Aussparung von grossen Mischungslücken, kombinierbar waren, ermöglichten den Nachweis ihrer Elektrolytnatur[1]). Diese Löser standen an Empfindlichkeit den Alkalimetallalkylen nicht nach und ihre Behandlung erforderte daher wie dort unter anderem peinlichsten Ausschluss der Atmosphärilien, was besondere experimentelle Vorkehrungen bedingte.

Lösungsphänomene und Ausmass sowie Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit wiesen darauf hin, dass die genannten Metallalkyle nicht zu den typischen Dissoziatoren gehörten[2]). Dieser Eindruck wurde bestätigt, als ausgesprochene Elektrolyte wie quarternäre Ammoniumsalze $R_4N \cdot X$ dank ihrer Löslichkeit und chemischen Indifferenz in den Kreis der Untersuchung gezogen werden konnten[3]). Auch hier war das Vorhandensein von Mischungslücken, die erst bei

[1]) Fr. Hein, Z. Elektrochem. **28**, 469. 1922. [2]) Z. anorg. Ch. **141**, 161. 1924.
[3]) Vgl. Z. anorg. Ch. **158**, 153. 1926.

den höheren Gliedern ab $(C_4H_9)_4NJ$ verschwanden, und anomaler Verlauf der Leitfähigkeitskurven bemerkenswert. Man vergleiche beispielsweise die folgende Tabelle 1.

Tabelle 1.
Leitfähigkeit verschiedener R_4N-Salze in $Zn(C_2H_5)_2$.

	C	$\varkappa_{20}$	μ_{20}
$(C_2H_5)_4NBr$*)	1·06	$8{\cdot}952 \cdot 10^{-3}$	8·45
$(C_2H_5)_4NJ$*)	0·73	$6{\cdot}069 \cdot 10^{-3}$	8·31
$(C_3H_7)_4NJ$*)	0·61	$3{\cdot}976 \cdot 10^{-3}$	6·52
$(C_4H_9)_4NJ$	0·43	$2{\cdot}031 \cdot 10^{-3}$	4·72
$(C_5H_{11})_4NJ$	0·59	$2{\cdot}652 \cdot 10^{-3}$	4·50

*) Gleichgewichtsschichten.

Der geringe Betrag und der äusserst starke Abfall des Leitvermögens mit der Verdünnung, das z. T. schon bei Konzentrationen um $^1/_{10}$ norm. nicht mehr messbar war [z. B. NaC_2H_5 in $Zn(C_2H_5)_2$], liessen schliessen, dass die Metallalkyle den sogenannten Isolatoren nach WALDEN bzw. differenzierenden Medien[1]) vom Typ der Kohlenwasserstoffe und deren Halogenderivaten nahe stehen müssten. Vgl. Tabelle 2. Dementsprechend wurden auch ihre Dielektrizitätskonstanten (DK) als sehr niedrig vorausgesehen und befunden. So hat für Zinkäthyl die DK den Wert $\varepsilon = 2{\cdot}55$ und für Aluminiumtriäthyl $\varepsilon = 2{\cdot}87$[2]). Zum Vergleich sei Benzol mit $\varepsilon = 2{\cdot}27$ angeführt.

Tabelle 2. Vergleich von $Zn(C_2H_5)_2$ und $Cd(C_2H_5)_2$ mit $CHCl_3$ und C_6H_6. Elektrolyt: $(C_5H_{11})_4NJ$.

Löser	Konzentration	Mol. Leitfähigkeit		DK
$Zn(C_2H_5)_2$	0·35	3·60	20°	2·55
$Cd(C_2H_5)_2$	0·35	2·94	20°	—
$CHCl_3$	0·20	3·18	25°	4·95
C_6H_6	0·40	3·36	25°	2·25

Die nähere Untersuchung führte des weiteren zur Feststellung, dass von den insgesamt herangezogenen Metallalkylen auch Zinkmethyl und Cadmiumäthyl geeignete Salze wie z. B. $(C_3H_7)_4NJ$ zu dissoziieren vermögen, was deswegen interessant ist, weil von den Alkalimetallalkylen hierin bisher nur nichtleitende Lösungen erhalten werden konnten.

[1]) Vgl. H. ULICH, Z. angew. Ch. **41**, 1141. 1928. [2]) Vgl. Z. physikal. Ch. (A) 149, 408. 1930 und Diss. von H. SCHRAMM, Leipzig 1930.

Von allen auf ihr Verhalten zu den Metallalkylen geprüften quarternären Ammoniumsalzen war nur das Tetramethylammoniumjodid in keinem Fall löslich, vermutlich wegen der vergleichsweise grossen Gitterkräfte (Ionengitter), die nach allem hier die sonst sehr massgeblichen Solvatationsvorgänge verhinderten.

In dem Bestreben, durch Vergleich mit den bekannten Medien kleinen Dielektrikums die Besonderheiten der neuen Löserklasse besser zu erfassen, variierten wir die Oniumsalze nach verschiedenen Richtungen. Zunächst wurde bei gleichem Kation $[(C_2H_5)_4N]^{\cdot}$ die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Natur des Anions untersucht. Es ergab sich in der Reihenfolge Cl', Br', J' eine Zunahme, was am sichersten der Vergleich des Tetraäthylammoniumchlorids und -jodids zeigt, die in praktisch gleichen Konzentrationen gemessen werden konnten:

	c	μ_c
$(C_2H_5)_4N \cdot Cl$	0·76	7·994
$(C_2H_5)_4N \cdot J$	0·73	8·314

Weiterhin wurde unter Beibehaltung ein und desselben Anions (J') das Kation gewechselt. Die Messungen, die erst bei Beziehung auf gleiche Konzentrationen und unter Berücksichtigung der Viscositäten verglichen werden können, zeigten auch hier deutliche Zunahme mit steigendem Radikalgewicht. Vgl. Tabelle 3. Beide Feststellungen befinden sich in

Tabelle 3. Leitfähigkeit und Radikalgewicht.

	c	μ_{korr}
$(C_2H_5)_4NJ$	0·73 norm.	17·43
$(C_5H_{11})_4NJ$	0·77 „	26·49
$(C_3H_7)_4NJ$	0·61 „	12·33
$(C_5H_{11})_4NJ$	0·59 „	12·98
$(C_4H_9)_4NJ$	0·43 „	6·99
$(C_5H_{11})_4NJ$	0·49 „	7·80

Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die man sonst an den Lösungen der WALDENschen Normalelektrolyte in differenzierenden Medien gemacht hat.

Der Vergleich des Leitvermögens in verschiedenen Metallalkylen, bei praktisch gleichen Konzentrationen, führte zu der Erkenntnis, dass das Dissoziationsvermögen in der Reihe

$$Zn(CH_3)_2 > Zn(C_2H_5)_2 > Cd(C_2H_5)_2 > Al(C_2H_5)_3$$

abnimmt. Bei Zink-, Cadmium- und Aluminiumäthyl lassen sich auf Grund unseres Materials die i-$(C_5H_{11})_4NJ$-Lösungen direkt vergleichen. Das Zinkmethyl ist den anderen Medien in den $(C_2H_5)_4NJ$- und $(C_3H_7)_4NJ$-Lösungen gegenüberstellbar. Vgl. Tabelle 4.

Tabelle 4. Leitfähigkeit in verschiedenen Metallalkylen.

		$Zn(CH_3)_2$	$Zn(C_2H_5)_2$	$Cd(C_2H_5)_2$	$Al(C_2H_5)_3$
$(C_2H_5)_4NJ$	c	0·46	—	0·47	—
	μ	15·2	—	4·68	—
$(C_3H_7)_4NJ$	c	0·67	0·67	—	—
	μ	16·3	6·84	—	—
$(C_5H_{11})_4NJ$	c		0·77	0·77	0·82
	μ		4·37	3·20	0·70

Ergänzt wird obige Reihe noch durch die Feststellung, dass Quecksilberalkyle wie $Hg(C_2H_5)_2$ keins der genannten quarternären Ammoniumjodide und ebensowenig Alkalimetallalkyle zu lösen vermögen.

Das geringe Leitvermögen der R_4NX-Lösungen in $Al(C_2H_5)_3$ harmoniert nicht mit dessen dielektrischem Verhalten und wird noch besonders dadurch unterstrichen, dass die Alkalimetallalkyle umgekehrt darin viel besser als in Zinkäthyl leiten. Diese Besonderheiten des $Al(C_2H_5)_3$ dürften mit seiner starken Assoziationstendenz zusammenhängen, die z. B. in Benzol die Aufteilung nur bis zu dimolaren Gebilden zulässt[1]).

Besonderen Wert legten wir auf eine möglichst umfassende Ermittlung der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Verdünnung, um über das Ausmass des anomalen Verlaufes der Leitkurve die erforderlichen Aufschlüsse zu erhalten. Hierbei konnte naturgemäss nur ein Elektrolyt verwandt werden, der in beliebigem Umfang innerhalb des zu untersuchenden Konzentrationsintervalles löslich war, also keine Mischungslücken aufwies. Wir wählten Tetra-i-amylammoniumjodid $(C_5H_{11})_4NJ$, für das diese Bedingung auch in Zinkäthyl, dem bei der Alkalimetallalkyluntersuchung am meisten benutzten Lösungsmittel, zutraf. Die Ergebnisse sind aus Fig. 1 zu entnehmen. Kurve I gibt den Gang der spezifischen Leitfähigkeiten in mit 10^3 multiplizierten Werten, Kurve II die entsprechenden molaren Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Verdünnung wieder. Beide Kurven sind im Bereich höherer Konzentrationen durch ein ausgeprägtes Maximum

[1]) H. Schramm, Diss., Leipzig 1930.

charakterisiert und fallen mit weiterer Verdünnung stark ab. Dieser Abfall ist auch die Ursache dafür, dass der Übergang zum Normalverlauf, das für mässig differenzierende Medien typische Minimum nicht beobachtbar war und auch kaum ermittelbar sein wird, da das Leitfähigkeitsminimum nach der WALDENschen Beziehung $DK \cdot \sqrt[3]{v_{min}} \sim 38$ in Zinkäthyl ($DK = 2{\cdot}55$) erst in dem Verdünnungsintervall 10^3 bis 10^4 auftreten kann, während wir einwandfrei messbare Effekte nur bis zur

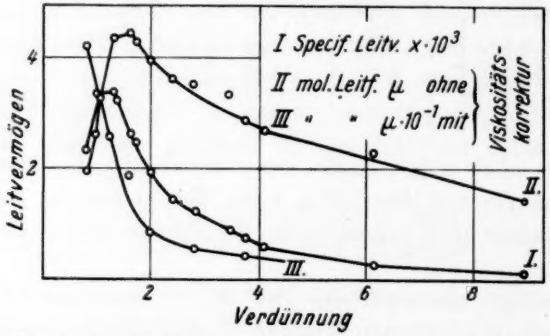


Fig. 1. Leitfähigkeit von $(C_5H_{11})_4NJ$ in $Zn(C_2H_5)_2$.

Verdünnung $v = 10$ Liter beobachten konnten. Auch hierin drückt sich die Analogie mit den Isolatoren wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff usw. aus.

Tabelle 5.

Leitfähigkeiten in Zinkmethyl und Cadmiumäthyl.

1. Zinkmethyl.				
$(C_3H_7)_4NJ$	c 2·20	0·95	0·67	0·46
	μ 4·83	16·5	16·3	15·8
2. Cadmiumäthyl.				
$(C_2H_5)_4NJ$	c 1·59	1·27	0·96	0·47
	μ 4·73	5·45	5·64	4·68
$(C_5H_{11})_4NJ$	c 0·77	0·35	0·05	—
	μ 3·20	2·94	1·54	—

Ein ähnlicher anomaler Verlauf, betont durch die Existenz eines Maximums, war schon früher von uns (mit FR. A. SEGITZ) in Zinkmethyl am $(C_3H_7)_4NJ$ und in Cadmiumäthyl am $(C_2H_5)_4NJ$ festgestellt worden[1]). Vgl. Tabelle 5.

[1]) Loc. cit.

Die Ähnlichkeiten der Metallalkyllöser mit den genannten Medien lässt sich aber noch weiter verfolgen. Berücksichtigt man nämlich die jeweiligen Viscositäten gemäss der Formel $\mu_{korr} = \mu_v \cdot \frac{\eta_v}{\eta_\infty}$, so geht Kurve II in die Kurve III[1]) über, die einer Hyperbel sehr ähnlich ist und damit der Gestalt entspricht, die nach vielfachen Erfahrungen und auch nach den theoretischen Erwägungen SACHANOVS[2]) für Solvenzien von Isolatorencharakter typisch ist. Demgemäss lassen sich die Verhältnisse in Zinkäthyl ebenso wie in den typischen Isolatoren durch die empirische Beziehung SACHANOVS $\mu_v \cdot \frac{\eta_v}{\eta_\infty} \cdot v^n = \text{const}$ gut wiedergeben. Für n errechneten sich nach der Gleichung

$$n = \frac{\log \mu_{v1} \cdot \frac{\eta_{v1}}{\eta_\infty} - \log \mu_{v2} \cdot \frac{\eta_{v2}}{\eta_\infty}}{\log v_2 - \log v}$$

der Wert 1·62, mit dem befriedigend übereinstimmende Werte der Konstanten erhalten wurden (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Gültigkeit der Beziehung $\mu \cdot v^n = K$ für $(C_5H_{11})_4NJ/Zn(C_2H_5)_2$.

	1.	3	4.	6.	8.	10.	12.
v	0·862	1·020	1·299	1·695	2·041	2·857	3·846
μ korr.	42·35	33·15	26·49	12·98	7·80	6·24	4·64
log const	1·52	1·53	1·51	1·48	1·53	1·40	1·60

In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass die Viscositäten bzw. die ihnen reziproken Fluiditäten sich praktisch linear mit der Konzentration des $(C_5H_{11})_4NJ$ im Zinkäthyl ändern, was auch wiederum einer häufigen Beobachtung entspricht.

Die Zugehörigkeit der Lösermetallalkyle zu den wenig dissoziierenden Medien äusserte sich schliesslich noch in dem Verhalten zum Äthylpyridoniumjodid $C_5H_5N \cdot C_2H_5J$, das von Wasser und ähnlichen Dissoziatoren farblos, von Isolatoren wie z. B. Chloroform aber mit gelber bis brauner Farbe gelöst wird. Das Salz wurde von Zinkäthyl unter intensiver Rotbraunfärbung aufgenommen, die sich mit der Zeit ganz ebenso wie in Chloroform usw. noch sehr vertiefte und mit einem entsprechenden Rückgang der Leitfähigkeit verbunden war: Sofort gemessen $\mu_{20} = 7{\cdot}59$, nach 2 Stunden $\mu_{20} = 5{\cdot}40$. Die Zurück-

[1]) Die μ_{korr}-Werte sind zwecks Raumersparnis durch 10 dividiert.

[2]) SACHANOVS, Z. physikal. Ch. **83**, 129. 1913.

führung dieser Erscheinungen auf Umlagerung des Salzes in eine isomere Form[3]) wird hierdurch sehr gestützt, da Jodabscheidung als Ursache der Färbung in Anwesenheit von Zinkäthyl ausgeschlossen ist und auch sonst keine Zersetzung stattfindet, wie wir noch besonders feststellten.

Angesichts dieser vielseitigen Analogien der Metallalkyle mit den Isolatoren ist es kein Wunder, dass wie bei diesen die Anwendung der modernen Elektrolyttheorie zur Zeit nicht möglich ist, da die messfähigen Konzentrationen im Hinblick auf die Kleinheit der DK zu gross sind. Es liegen demgemäss ganz besonders extreme Bedingungen vor. Sicherlich besteht Ionenassoziation in grossem Ausmass, was z. B. die Betrachtung des Grenzabstandes offenbart, der sich für Zinkäthyl nach der Formel $b_{\min} = 4{\cdot}16 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{3^2}{DK \cdot T}$ zu $56 \cdot 10^{-8}$ cm berechnet[1]).

Merkwürdigerweise geben aber die Elektrolytlösungen in den Metallalkylen hohe osmotische Effekte, während in den typischen Isolatoren infolge der ungeschwächten elektrostatischen Ionenzusammenballung häufig kaum eine osmotische Veränderung wahrzunehmen ist. Diese Abweichung, die z. B. für $(C_5H_{11})_4NJ$ in Zinkäthyl den Assoziationsfaktor 2 berechnen lässt, hängt zweifellos damit zusammen, dass die genannten Elektrolyte ebenso wie die Alkalimetallalkyle mit den Lösermetallalkylen chemische Solvate bilden, die zum Teil so beständig sind, dass sie in festem Zustand isoliert werden konnten. Vgl. Tabelle 7.

Tabelle 7. Zinkäthylsolvate.

$[5\,LiC_2H_5 \cdot 4\,Zn(C_2H_5)_2]$	$[NaC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_2$
$[KC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_2$	$[RbC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_2$
$2\,(C_2H_5)_4NJ \cdot 1\,Zn(C_2H_5)_2$	$(C_3H_7)_4NJ \cdot Zn(C_2H_5)_2$.

Auch ist ihre Bildung häufig mit derartigen Wärmeeffekten verbunden, dass zur Vermeidung von Zersetzung bei der Herstellung der Lösungen gekühlt werden musste.

In diesem Punkte besteht also ein wesentlicher Unterschied zwischen den Metallalkylen und den meisten anderen Medien gleich niedriger DK, bei denen Tendenzen zur Solvatation häufig kaum konstatiert werden können. Die durch die Solvatbildung hervorgerufenen Veränderungen gehen sogar soweit, dass bei den Alkali-

[1]) Vgl. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1059. 1932.

metallalkylen geradezu von nivellierenden[1]) Wirkungen gesprochen werden kann. So gibt z. B. das an sich nichtleitende Lithiumäthyl mit Zinkäthyl leitende Solvate, während auf der anderen Seite das zweifellos einen starken Elektrolyten darstellende, in Benzol unlösliche Natriumäthyl durch die Solvatation darin löslich wird[2]).

Bis zu einem gewissen Grade sind auch diese Solvate assoziiert, was die kryoskopische Untersuchung der Benzollösungen ergab[3]). Darin wird der Assoziationsfaktor 2 in keinem Fall unterschritten und steigt im Gegenteil mit höherer Konzentration in manchen Fällen beträchtlich an. Die Metallalkyle selbst sind aber in der Lage, bei genügender Verdünnung auch diese Solvatassoziationen bis zu monomeren, völlig nichtleitenden Gebilden abzubauen, was speziell am System Natriumäthyl—Zinkäthyl im Verdünnungsgebiet $v \sim 10$ festgestellt wurde.

Der Assoziationsgrad x lässt sich bekanntlich nach WALDEN aus der Beziehung $x = \mathrm{DK} \cdot \sqrt[3]{v} = \mathrm{const} \cdot (\sim 37)$ berechnen, vorausgesetzt, dass unter anderem keine chemische Solvatation vorliegt. Für die $(C_5H_{11})_4NJ$-Lösung maximaler Leitfähigkeit ($v = 1{\cdot}695$) ergibt sich der Wert $x = 12{\cdot}2$, der also grundverschieden ist von dem gefundenen Assoziationsfaktor 2. Dies beweist wiederum die Anwesenheit von Solvaten und damit die Nichtanwendbarkeit obiger Formel im vorliegenden Fall.

Ausgesprochene Nichtelektrolyte — als Beispiel diente Triphenylmethan — lösen sich wie zu erwarten ganz normal monomolekular in Zinkäthyl[4]).

Es sei schliesslich noch darauf hingewiesen, dass Solvatbildung und Lösung wie immer so auch hier sehr von der Natur der jeweiligen Elektrolyte und Metallalkyle abhängt. So sind Alkalihaloide unlöslich und eignen sich daher gut zum Nachweis dafür, dass diese Lösungen typische momentane Ionenreaktionen geben, denn beim Zusammengeben z. B. von $(C_5H_{11})_4NJ$- und NaC_2H_5-Lösungen in Zinkäthyl fällt sofort NaJ aus. Diese Reaktion konnte mit aus diesem Grunde direkt zu einer konduktometrischen Titration ausgewertet werden[5]). Günstig hierfür war ausserdem noch der Umstand, dass das Reaktionsprodukt $(C_5H_{11})_4N \cdot C_2H_5$ sehr rasch in nichtleitende Produkte, vermutlich ein Gemisch von $(C_5H_{11})_3N$ und $C_5H_{11} \cdot C_2H_5$ übergeht.

[1]) Vgl. H. ULICH, loc. cit. [2]) Vgl. H. ULICH, loc. cit. [3]) Z. physikal. Ch. (A) **151**, 241. 1930. [4]) Z. physikal. Ch. **151**, 253. 1930. [5]) Z. Elektrochem. 38, 25. 1932.

Im Gegensatz zu den Alkalimetallhaloiden lösen sich gewisse Schwermetallsalze, z. B. Zinkjodid in Zinkäthyl, aber ohne darin merkliche Leitfähigkeit zu zeigen[1]). Wie verschieden die Solvatation wirkt, zeigt sich auch darin, dass die Alkalimetallalkyle in Cadmiumäthyl im Gegensatz zum Zinkäthyl gut löslich sind, aber nicht darin leiten, was bei den gleichfalls weitgehend mit $Cd(C_2H_5)_2$ mischbaren Tetraalkylammoniumjodiden durchaus der Fall ist.

Ähnliche Divergenzen wurden schon von den Lösungen in Aluminiumtriäthyl berichtet. Es sieht so aus, als ob in der Reihe der Äthylderivate der zweiwertigen Metalle *Zn*, *Cd*, *Hg* die Solvatationstendenzen stark mit steigendem Molekulargewicht absinken, denn einmal fällt die Leitfähigkeit soweit messbar in dieser Reihenfolge und dann besitzt Quecksilberdiäthyl, wie erwähnt, so gut wie kein Lösungsvermögen.

Zur Deutung der Gesamtheit dieser mannigfaltigen, geradezu verwirrenden Erscheinungen muss man sicherlich auch auf Vorstellungen zukommen, wie sie neuerdings auf Grund eines umfangreichen Materials gerade an nichtwässerigen Medien von Fredenhagen entwickelt worden sind[2]). Danach hängt das elektrolytische Lösungs- und Ionisierungsvermögen auch von der Besonderheit der chemischen Natur des Lösungsmittels bzw. gelösten Stoffes und der dadurch bedingten spezifischen chemischen Wechselwirkung ab. Es liegt nahe die besonderen Solvatationstendenzen der massgeblichen Metallalkyle mit ihren Dipoleigenschaften zu verbinden, doch sind dahingehende Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Nur von Quecksilberdiäthyl ist bekannt, dass es praktisch kein elektrisches Moment hat, was gut zu seinem indifferenten Verhalten passt[3]). Natürlich kann die Solvatation nur in Erscheinung treten, wenn die Solvatationsenergie die Gitterenergie übertrifft, was z. B. im Fall der Kombination $(CH_3)_4N \cdot J$—Metallalkyl wie an anderem Ort erwähnt nicht zutrifft.

Interessant erscheint es, dass die Tetraalkylammoniumsalze, die mit den Metallalkylen Mischungslücken bilden, in den leitenden Gleichgewichtsschichten praktisch ebensoviel Moleküle Lösungsmittel beanspruchen wie das total mischbare Tetra-*i*-amylammoniumjodid bei der durch maximale Leitfähigkeit ausgezeichneten Konzentration.

---

[1]) Z. anorg. Ch. **158**, 155. 1926. [2]) Fredenhagen, Z. physikal. Ch. **128**, 24. 1927 und **164**, 176. 1933. [3]) E. Bergmann und W. Schütz, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 401. 1932.

Durchschnittlich entsprechen etwa 7 Mol Salz 100 Mol des Metallalkyls, wie beistehende Tabelle 8 zeigt. Es macht den Eindruck, als ob die besondere Stabilität jener Gleichgewichtssysteme, die sich in

Tabelle 8. Molverhältnis von Salz und Zinkäthyl.

	c	a	n
$(C_2H_5)_4NJ$	0·73	8·67	7·7
$(C_3H_7)_4NJ$	0·61	8·48	7·0
$(C_5H_{11})_4NJ$	0·59	7·58	7·2
$(C_2H_5)_4NCl$	0·76	8·93	7·8

c = Molkonzentration, a = Mol $Zn(C_2H_5)_2$/Liter,
n = Anzahl Salz-Mol./100 Mol. Lösung.

der Aussonderung überschüssigen Lösungsmittels bekundet, gleichbedeutend ist mit einem maximalen Gehalt an dissoziationsfähigen Komplexen[1]). Es ist auffallend, dass auch nur aus solchen Gleichgewichtsschichten kristallisierte Solvate isoliert werden konnten, dagegen nicht aus höher konzentrierten Lösungen, obwohl das Lösungsmittel immer noch in reichlichem Überschuss vorhanden war.

Experimentelles.

Sämtliche Versuche wurden unter sorgfältig gereinigtem Stickstoff durchgeführt[2]). Zur Reinigung der Lösungsmittel, Aufbewahrung, Umfüllung, Filtration usw. der Lösungen dienten im wesentlichen die von Fr. Hein angegebenen Spezialapparate. Wo es irgend angängig war, wurden bei diesen Gefässen die Gummistopfen durch Glasschliffe oder wenigstens Druckschlauchverschlüsse mit Glasknebeln ersetzt. Soweit Gummiteile benutzt wurden, waren sie nach Pregl[2]) mit einer halbfesten Paraffinmischung imprägniert worden.

Weiterhin wurde das Stickstoffzuführungsrohr bei sämtlichen Spezialgefässen durch einen gasdichten Glashahn abgesperrt, wodurch die Zuleitungsschläuche sehr geschont wurden und die Gefässe, ohne dass Luftzutritt zu befürchten war, von der Leitung abgenommen werden konnten. Schliffe und Glashähne wurden mit einer streichfähigen Mischung von festem und flüssigem Paraffin gedichtet, weil einerseits letzteres von Metallalkyldämpfen nicht angegriffen wird, andererseits nach den Erfahrungen von Beckmann und Waentig das Abdichtungsvermögen sehr gut ist[3]). Diese Sicherheitsmassnahmen waren auch insofern von Vorteil, als nach E. Krause und Fromm[4]) die Abscheidung von Metall aus den Alkylverbindungen durch Berührung mit Gummi oder spurenweisen Luftzutritt katalysiert wird[4]).

[1]) Vgl. z. B. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. **99**, 437. 1921. [2]) Stickstoffreinigung vgl. Fr. Hein und H. Schramm, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 247. 1930. [3]) Beckmann und Waentig, Z. anorg. Ch. **67**, 39. 1910. [4]) E. Krause und Fromm, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59a**, 933. 1926.

Zur Herstellung der Lösungen wurde ein besonderes Gefäss verwendet, das bereits (a. a. O.) beschrieben ist[1]), ebenso wurde unser Spezialviscosimeter schon veröffentlicht[2]).

Im folgenden werden daher nur die bisher nicht beschriebenen Apparaturen oder Arbeitsverfahren angegeben.

Zur Bestimmung des spez. Gewichtes wurden Röhrchen von 4 mm lichter Weite benutzt, deren unteres, abgeschmolzenes Ende kugelig aufgeblasen war und 1 bis 2 cm^3 Inhalte fasste (Fig. 2).

Die tarierten Röhrchen wurden in den unteren Ansatz eines T-Stückes eingeschoben, wo sie durch Druckschlauch abgedichtet waren. Nach Durchspülung mit N_2 durch den seitlichen Ansatz konnte von oben ein zweckmässig zu einer Spitze ausgezogener Heber eingeschoben und das Röhrchen mit Lösung gefüllt werden. Hierauf wurde etwa $^1/_4$ Stunde gewartet, damit die Benetzung der Innenwandungen nach unten lief und dann, ohne das Röhrchen aus dem Apparat herauszuziehen, etwa 1 cm oberhalb des Flüssigkeitsmeniscus abgeschmolzen (Fig. 2: punktierte Linie).

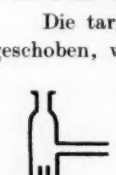


Fig. 2.

Nach Temperierung im Thermostaten auf 20° wurde der Meniscus der Lösung auf dem Röhrchen markiert und das Kügelchen mit dem inzwischen gereinigten und getrockneten, abgeschmolzenen Ende gewogen. Hierauf wurde oberhalb der Marke aufgesprengt und das Kügelchen in einen mit reinem Benzol beschickten Erlenmeyer-Kolben geworfen und nach Zersetzung des Inhaltes durch Alkohol mit Wasser vermischt, angesäuert und der Halogengehalt der Füllung nach Volhard durch Titration ermittelt. Zuletzt wurde das gereinigte und getrocknete Röhrchen wieder tariert und mit Wasser von 20° bis zur Marke gefüllt und nochmals gewogen.

Zur Auswertung der Daten wurde zunächst das Volumen bis zur Marke aus dem Gewicht der Wasserfüllung berechnet. Hierbei wurde für Wasser von 20° nach Landolt-Börnstein das spez. Gewicht mit $s = 0{\cdot}9982$ eingesetzt.

Die Differenzen bei dieser Bestimmungsmethode erreichten im Höchstfalle 1·5 bis 2% für Dichte und 0·5 bis 1% für Konzentrationsbestimmungen, wie aus Blindversuchen mit gereinigtem Anilin und 0·1 norm. Silbernitratlösung festgestellt werden konnte.

Das elektrolytische Leitvermögen wurde mit Hilfe der Wheatstone-schen Brückenschaltung in der üblichen Weise bestimmt. Teilweise wurde ein variabler Kondensator zur Erzielung besserer Minima parallel zum Leitfähigkeitsgefäss geschaltet. Die Minima lagen durchschnittlich innerhalb ein bis zwei Teilstrichen der Brückeneinteilung.

Während der Messung befand sich das Leitfähigkeitsgefäss in einem elektrisch geheizten und gerührten Thermostaten, dessen Temperatur durch einen automatischen Regler konstant gehalten wurde. Bei hohen Zimmertemperaturen wurde durch eine Bleirohrschlange mit Leitungswasser gekühlt.

---

[1]) Fr. Hein und H. Pauling, Z. Elektrochem. **1932**, 26. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **151**, 414. 1930.

Die Leitfähigkeitsgefässe waren die von Fr. Hein angegebenen Schlenkgefässe mit Elektrodensack, welche die Messung auch geringer Substanzmengen ermöglichen.

Die Mikromolekulargewichtsbestimmungen wurden nach der Methode von Barger-Rast ausgeführt. Die Füllung der mehrere Tage über P_2O_5 im Vakuum getrockneten Kapillaren unter Luftausschluss geschah in folgender Weise:

Zunächst wurde eine Kapillare an einem Ende haarfein ausgezogen und mit Stickstoff durchspült und dann gasdicht mittels Kapillardruckschlauches in das Gefäss, welches die Triphenylmethanlösung enthielt, so eingesetzt, dass das unausgezogene Ende in die Lösung eintauchte. Hierauf wurde eine 2 bis 3 cm lange Lösungsschicht durch Stickstoff in dem Rohr hochgedrückt, dieses aus der Flüssigkeit herausgezogen und nun die Lösung noch weitere 3 bis 4 mm hochsteigen gelassen. Durch Berühren mit einer Flamme wurde dann das ausgezogene Ende der Kapillare verschlossen. Der Lösungstropfen war hierdurch festgelegt und das Röhrchen konnte aus dem Gefäss herausgenommen werden, um rasch in ein zweites gebracht zu werden, welches die Tetra-(*i*)-amylammoniumjodidlösung enthielt. Das im unteren offenen Ende der Kapillare befindliche Stickstoffpolster verhinderte in allen Fällen eine unmittelbare Berührung des Inhaltes mit Luftsauerstoff. Nach dem Öffnen der kapillaren Spitze konnte nun ein Tropfen der zweiten Lösung in das Röhrchen hineingedrückt werden. Dann wurde das Ende der Kapillare wiederum aus der Lösung herausgezogen und nun die Gesamtfüllung durch Stickstoff solange weitergeschoben, bis die im oberen Teil befindliche Lösung aus dem ausgezogenen Ende der Kapillare herausschoss. Dieses wurde jedoch im gleichen Augenblick durch Berühren mit der Flamme verschlossen.

Das untere Ende des Röhrchens konnte nun ohne aus dem Lösungsgefäss herausgenommen zu werden, in geeigneter Entfernung vom unteren Lösungstropfen abgeschmolzen werden.

Zur Temperierung und Beobachtung unter dem Okularmikrometer wurden die so präparierten Kapillaren in der von Rast angegebenen Weise auf mit eingeschliffener Marke versehene Petri-Schalen gekittet. Festgelegt wurde in allen Fällen der Meniscus der Triphenylmethanlösungen, dessen Verschiebung jeweils nach 3 Tagen abgelesen wurde.

a) Lösungen in Zinkäthyl.

1. Tetraäthylammoniumjodid löst sich glatt unter Bildung einer Lösungsschicht in Zinkäthyl. Die obere Schicht bestand aus reinem Lösungsmittel, da eine qualitative Probe auf Jod negativ war. Die Lösung des Salzes musste unter Eiskühlung erfolgen, weil sonst infolge der starken Wärmetönung Zersetzung eintrat[1]). Nach ihrer Herstellung wurden die Lösungen, wie in allen Fällen, wo Doppelschichten gebildet waren, von der Oberschicht getrennt, nochmals filtriert und dann alsbald untersucht.

Leitvermögen.

Normalität:	$c = 0{\cdot}74$	Spez. Leitvermögen:	$\varkappa_0 = 4{\cdot}543 \cdot 10^{-3}$
Viscosität:	$\eta_0 = 0{\cdot}0235$		$\varkappa_{20} = 6{\cdot}069 \cdot 10^{-3}$
	$\eta_{20} = 0{\cdot}0184$	Molar. „	: $\mu_0 = 6{\cdot}224$, korr. f. Viscosität 14·05
Spez. Gewicht:	$s_{20} = 1{\cdot}258$		$\mu_{20} = 8{\cdot}314$, „ „ „ 17·43

[1]) Vgl. Fr. Hein und F. A. Segitz, Z. anorg. Ch. **158**, 53. 1926.

Isolierung von festen Solvaten. Durch Schütteln mit eisgekühltem, über Natrium getrocknetem Petroläther war es möglich aus der Gleichgewichtsschicht Solvate in kristallisierter Form zu erhalten, wie dies Fr. Hein und F. A. Segitz[1]) schon für Tetrapropylammoniumjodidlösungen in Zinkäthyl gezeigt hatten.

Die Analysen der Solvate wurden in der dort angegebenen Weise durchgeführt:

Sie ergaben im Mittel: Zn: 10·77 % (theor.: 10·25 %).
J: 39·26 % (theor.: 39·81 %).
Für $2\,(C_2H_5)_4NJ \cdot 1\,Zn(C_2H_5)_2$.

Ferner wurden auch Lösungen höheren Tetraäthylammoniumjodidgehaltes untersucht. Dieselben wurden durch Zugabe des Salzes zur Gleichgewichtsschicht, teilweise bis zur Sättigung, erhalten. Hier zeigte sich, dass aus solchen konzentrierten Lösungen keine Solvate mehr zu erhalten waren. Beim Schütteln mit Petroläther wurden aus den konzentrierten Lösungen allerdings auch kristallisierte Niederschläge erhalten, deren analytische Untersuchung jedoch zeigte, dass diese praktisch aus Tetraäthylammoniumjodid bestanden.

Niederschlag . 1·5755 g.
ZnO . . . . 0·0239 g; Zn . . 0·0192 g = 1·21 %.
AgJ . . . . 1·4079 g; J . . 0·7610 g = 48·30 %.

Zur Ausfällung der Solvate wurde der besonders schweren Filtrierbarkeit halber ein Gefäss benutzt, das oben und unten durch Glashähne verschlossen war, damit Petroläther und Lösung, ohne Gummi zu berühren, gründlich durchgeschüttelt werden konnten (Fig. 3).

Fig. 3.

Tetraäthylammoniumjodid wurde von Kahlbaum bezogen. Der Reinheitsgrad der Substanz wurde durch Bestimmung des Jodgehaltes nachgeprüft. Die gravimetrisch ermittelten Jodwerte waren: 49·1 % bzw. 48·7 %, statt ber. 49·4 %.

2. Tetraäthylammoniumbromid löste sich unter starker Wärmeentwicklung in Zinkäthyl. Bei der Lösung trat gleichfalls Schichtbildung ein. Auch hier war die Oberschicht praktisch salzfrei. Die Lösung selbst war sehr zersetzlich. Wenn nach Herstellung derselben auf Zimmertemperatur erwärmt wurde, trat, im Gegensatz zu der bei gleicher Be-

[1]) Fr. Hein und F. A. Segitz, loc. cit.

handlung beständigen Jodidlösung, Gasentwicklung ein. Alle Versuche wurden deshalb bei 0° ausgeführt.

Ein ähnliches Verhalten ist übrigens von Fr. Hein und F. A. Segitz bei der Lösung von Tetraäthylammoniumjodid in Zinkdimethyl beobachtet worden.

Die Identifizierung der gasförmigen Zersetzungsprodukte war wegen zu geringer Mengen nicht durchführbar.

Merkwürdigerweise gab die Lösung bei der Behandlung mit Petroläther keine Solvate oder überhaupt Abscheidungen von Salz. Selbst nach Erstarren mit Alkohol-Kohlensäure verflüssigte sie sich wieder vollkommen.

Leitvermögen.

Normalität:	1·13	1·00
Spez. Leitvermögen bei 0°:	$\varkappa_0 = 7{\cdot}022 \cdot 10^{-3}$	$\varkappa_0 = 6{\cdot}429 \cdot 10^{-3}$
Molar. „ :	$\mu_0 = 6{\cdot}214$	$\mu_0 = 6{\cdot}429$

Tetraäthylammoniumbromid wurde von Kahlbaum bezogen. Da es sehr hygroskopisch ist, wurde es im Vakuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt und erst kurz vor der Verwendung dem Exsiccator entnommen. Die Gehaltsbestimmungen an Brom, die nach der Volhardschen Restmethode ausgeführt wurden, ergaben folgende Werte: 37·8 bzw. 38·0%, statt ber. 38·0%.

3. Tetraäthylammoniumchlorid löst sich ebenfalls klar unter Bildung einer Doppelschicht in eisgekühltem Zinkäthyl. Während des Lösungsvorganges war eine geringfügige Gasentwicklung an den einzelnen mit Lösungsmittel in Berührung kommenden Salzteilchen zu beobachten. Eine spontane Gasentbindung bei Erwärmung auf Zimmertemperatur, wie im Falle des Bromsalzes, trat nicht auf. Auch hier gelang es selbst nach starker Kühlung nicht durch Petroläther Solvate aus der Lösung abzuscheiden, so dass nur das elektrolytische Leitvermögen bestimmt wurde.

Leitvermögen.

Normalität $c = 0{\cdot}76$

Bei 0°:	$\varkappa_0 = 4{\cdot}586 \cdot 10^{-3}$	$\mu_0 = 6{\cdot}034$
Erwärmen auf 20° änderte den Wert nicht.		
Bei 20°:	$\varkappa_{20} = 5{\cdot}960 \cdot 10^{-3}$	$\mu_{20} = 7{\cdot}842$
Nach 15 Stunden:	$6{\cdot}075 \cdot 10^{-3}$	7·994
Weitere Änderung erfolgte nicht.		

Es war einer der wenigen Fälle, wo eine Veränderung des Leitvermögens mit der Zeit beobachtet werden konnte. Diese kann auf

die zunehmende Entmischung der Lösungs- und der Lösungsmittelschicht zurückgeführt werden. Schon beim Auflösen des Salzes zeigte sich, dass die Entmischung schwierig erfolgt, weil augenscheinlich die spez. Gewichte beider Schichten ähnlich sind.

Tetraäthylammoniumchlorid wurde durch Neutralisation von Tetraäthylammoniumhydroxyd mit *HCl* erhalten. Die Base war aus käuflichem Tetraäthylammoniumjodid durch Behandeln mit frischem, durch Kaliumhydroxyd gefälltem Silberoxyd hergestellt worden. Die Salzlösung wurde über freier Flamme vorsichtig fast bis zur Trockene eingeengt, dann das Präparat über Phosphorpentoxyd bei 60° im Vakuum getrocknet[1]) und schliesslich aus der filtrierten Chloroformlösung mit Äther umgefällt.

4. Tetrapropylammoniumjodid war bereits von Fr. Hein und F. A. Segitz in bezug auf sein Verhalten zu Zinkäthyl weitgehend untersucht, so dass nur der Vollständigkeit halber noch eine derartige Lösung hergestellt wurde, um die fehlenden Daten der Viscosität und des spez. Gewichtes zu ergänzen.

Leitvermögen.

Normalität:	$c = 0{\cdot}61$	
Spez. Gewicht:	$s_{20} = 1{\cdot}238$	
Viscosität:	$\eta_0 = 0{\cdot}0239$	$\eta_{20} = 0{\cdot}0166$
Spez. Leitvermögen:	$\varkappa_0 = 3{\cdot}067 \cdot 10^{-3}$	$\varkappa_{20} = 3{\cdot}976 \cdot 10^{-3}$
Molar. „ :	$\mu_0 = 5{\cdot}027$	$\mu_{20} = 6{\cdot}519$
„ „ , korr. f. Viscosität:	12·47	12·33

5. Tetra-(*n*)-butylammoniumjodid löst sich ohne merkliche Wärmeentwicklung und bemerkenswerterweise ohne Bildung einer Doppelschicht in Zinkäthyl. Auch diese Lösung gab mit Petroläther keine kristallisierten Solvate, noch sonstige Salzabweichungen. Es wurde daher nur das elektrolytische Leitvermögen einer Lösung bestimmt.

Leitvermögen.

Normalität:	$c = 0{\cdot}43$
Spez. Leitvermögen:	$\varkappa_{20} = 2{\cdot}031 \cdot 10^{-3}$
Molar. „	$\mu_{20} = 4{\cdot}724$

Tetra-(*n*)-butylammoniumjodid wurde aus Mono-(*n*)-butylamin und (*n*)-Butyljodid durch 60stündiges Kochen am Rückfluss-

[1]) Kaufler und Kunz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 b, 2482. 1909.

kühler unter Quecksilberverschluss hergestellt[1]). Das zur Reaktion verwendete Monobutylamin war von Kahlbaum bezogen, während Butyljodid aus Butylalkohol nach LIEBEN und ROSSI[2]) dargestellt wurde. Das Rohprodukt wurde in der üblichen Weise durch Umfällen mit absolutem Äther aus der Chloroformlösung gereinigt. Als hier nach mehrfacher Behandlung noch keine befriedigenden Analysenergebnisse zu verzeichnen waren, wurde aus Wasser umkristallisiert, wobei sich einige Schmieren abschieden. Nach dem Trocknen wurde das Salz durch Umfällen nochmals gereinigt. Die Jodwerte waren: 33·63 bzw. 33·86 %, statt ber. 34·4 %.

6. Tetra-(*i*)-amylammoniumjodid löst sich scheinbar ohne Wärmeentwicklung und wie Tetra-(*n*)-butylammoniumjodid ohne Ausbildung einer Lösungsschicht in Zinkäthyl. Auffällig ist, dass mit der Auflösung eine erhebliche Dilatation des Volumens verbunden ist. So ergaben z. B. 2·3 g $(C_5H_{11})_4NJ$ in 3 cm³ $Zn(C_2H_5)_2$ 5 cm³ 0·98 norm. Lösung und 1·5 g $(C_5H_{11})_4NJ$ in 4·5 cm³ $Zn(C_2H_5)_2$ 5·5 cm³ 0·59 norm. Lösung.

In Übereinstimmung mit dieser Volumenzunahme stehen auch die Werte des spez. Gewichtes der einzelnen Lösungen, die alle annähernd gleich dem des reinen Zinkdiäthyls sind.

Der Versuch aus diesen Lösungen durch Schütteln mit Petroläther kristallisierte Solvate zu erhalten, verlief völlig ergebnislos. Auch Alkohol—Kohlensäurekühlung bewirkte keinerlei Abscheidung. Abweichend von den Tetraäthylammoniumjodidlösungen, in denen der Petroläther sich nicht merklich mit der Lösung zu mischen scheint, findet hier bis zu einem gewissen Grade Vermischung statt, erkenntlich durch die Volumenzunahme der unter dem Petroläther liegenden Lösungsschicht. Messend konnte diese Vermischung verfolgt werden, indem zunächst der Jodgehalt von reiner Lösung und dann der mit Petroläther behandelten Lösung festgestellt wurde.

1 cm³ reiner Lösung enthielt: 0·1491 g *J*; 1 cm³ mit Petroläther gemischter Lösung: 0·1022 g *J*.

Da Tetra-(*i*)-amylammoniumjodid bei der Auflösung in Zinkäthyl, die übrigens mit grösster Leichtigkeit erfolgte, keine Schichtbildung zeigte, war es möglich hier eine Verdünnungsreihe zu messen.

---

[1]) LIEBEN und ROSSI, Lieb. Ann. **165**, 113. 1873. [2]) LIEBEN und ROSSI, Lieb. Ann. **158**, 162. 1871.

Hierzu wurde die konzentrierte Lösung unter Eiskühlung präpariert und die Konzentration festgestellt. Dann wurde das elektrolytische Leitvermögen gemessen, nach dessen Ermittlung etwa 1 cm^3 reinen Zinkäthyls hinzugefügt und wiederum der Jodgehalt einer entnommenen Probe bestimmt. Zur Herstellung weiterer Verdünnungen wurde in der skizzierten Weise fortgefahren, bis die spezifischen Leitfähigkeiten Werte annahmen, deren Ermittlung unter den gegebenen Verhältnissen mit Sicherheit nicht mehr durchzuführen war.

Die sich aus diesen Messungen ergebende Leitfähigkeitskurve wurde noch durch Einzelmessungen an speziell herausgegriffenen Konzentrationen festgelegt, wobei das spez. Gewicht und die Viscosität dieser Lösungen mit bestimmt wurden.

Anfänglich wollte es bei Wiederholung der Serien-, wie der Einzelmessungen nicht glücken reproduzierbare Werte zu erhalten.

Als wir aber die Erfahrung machten, dass beim Auftropfen von Zinkäthyl auf das Salz eine recht beträchtliche Erwärmung, die bis zur Zersetzung des Salzes führen konnte, eintrat, gingen wir dazu über, die Tetraisoamylammoniumjodidlösungen unter Eiskühlung herzustellen, und bekamen nun innerhalb der Fehlergrenzen durchaus reproduzierbare Werte.

I. Serienmessungen.

Elektrolytisches Leitvermögen bei 20°.
Widerstandskapazität $C = 2{\cdot}188$.

	c	w	$\varkappa \cdot 10^{-3}$	μ_{20}
1.	1·00	828·7	2·640	2·640
2.	0·75	662·2	3·304	4·405
3.	0·58	861·9	2·539	4·377
4.	0·41	1445·4	1·514	3·692
5.	0·28	2222·7	0·962	3·437
6.	0·24	3277·5	0·668	2·781
7.	0·16	5731·4	0·382	2·386
8	0·11	13218·0	0·166	1·506

w = experimentell gefundener Widerstand in Ohm.
$\varkappa$ = spezifisches Leitvermögen ($Ohm^{-1}\ cm^{-1}$).
μ = molares Leitvermögen ($Ohm^{-1}\ cm^2$).

II. Einzelmessungen. Die einzelnen Tabellen sind so geordnet, dass innerhalb eines Abschnittes Werte stehen, welche insofern zusammengehören, als die jeweils schwächere Lösung durch Verdünnen aus der konzentrierteren erhalten wurde.

Spezifisches Gewicht.

	c	cm³	g	s	M_s
1.	1·16 norm.	1·794	2·1186	1·181	—
2.	0·98 norm.	0·972 1·088	1·1699 1·2977	1·203 1·192	1·195
3.	0·77 norm.	0·651 1·042	0·7804 1·2229	1·199 1·181	1·190
4.	0·59 norm.	1·003 1·136	1·1897 1·3514	1·189 1·185	1·187
5.	0·35 „	1·621 1·013	1·9329 1·2128	1·192 1·197	1·194
6.	0·49 norm.	1·865	2·2330	1·197	—

cm³ = Volumen Lösung. g = dessen Gewicht. M_s = Mittelwert.

Viscosität. 1. Temperatur 20°.

	c	t	η_{20}
1.	1·16 norm.	52·4 ± 0·3	0·1881
2.	0·98 norm.	23·8 ± 0·2	0·0865
3	0·77 norm.	14·0 ± 0·2	0·0507
4.	0·59 norm.	6·8 ± 0·1	0·0246
5.	0·35 „	4·2 ± 0·1	0·0152
6.	0·49 norm.	4·7 ± 0·1	0·0171

2. Temperatur 0°.

	c	t	η_0
1.	1·16 norm.	82·5 ± 0·3	0·3242
6.	0·49 norm.	5·8 ± 0·1	0·0231

t = Durchlaufzeit in Sekunden.

Elektrolytisches Leitvermögen. 1. Temperatur 20°.

	c	C	w	$\varkappa_{20} \cdot 10^{-3}$	μ_{20}	μ_{korr}
1.	1·16 norm.	2·1699	947·2	2·290	1·972	42·35
2.	0·98 norm.	2·1699	659·6	3·290	3·357	33·15
3.	0·77 norm.	2·1699	645·3	3·363	4·367	26·49
4.	0·59 norm.	2·1699	818·2	2·652	4·495	12·98
5.	0·35 „	2·1699	1723·6	1·259	3·597	6·24
6.	0·49 norm.	0·6568	335·9	1·955	3·991	7·80

2. Temperatur 0°.

	c	C	w	$\varkappa_0 \cdot 10^{-3}$	μ_0	μ_{korr}
1.	1·16 norm.	2·1699	1740·4	1·245	1·072	33·47
6.	0·49 norm.	0·6568	463·8	1·416	2·890	6·43

C = Widerstandskapazität.
w = gefundener Widerstand in Ohm.
μ_{korr} = mit der Viscosität korrigierte, molare Leitfähigkeit.

Mikromolekulargewichtsbestimmung einer Tetraisoamylammoniumjodidlösung in Zinkäthyl. Verwendet wurde die Methode von Barger-Rast, die von Fr. Hein und H. Schramm[1]) in abgeänderter Form bereits für die Untersuchung der Natriumäthyl—Zinkdiäthyloberschicht benutzt worden war.

Zur Untersuchung wurden zwei Tetra-(*i*)-amylammoniumjodidlösungen in Zinkdiäthyl hergestellt, die grössenordnungsmässig innerhalb der Konzentrationen liegen, bei denen das Maximum des Leitvermögens gemessen werden konnte.

1. 0·4011 g $(C_5H_{11})_4NJ$ gelöst in 1·5415 g $Zn(C_2H_5)_2$ = 0·58 norm.
2. 0·4105 g $(C_5H_{11})_4NJ$ „ „ 1·8260 g $Zn(C_2H_5)_2$ = 0·51 „

Zum Vergleich dienten folgende Triphenylmethanlösungen in Zinkdiäthyl:

1. 0·0475 g $(C_6H_5)_3CH$ gelöst in 1·6694 g $Zn(C_2H_5)_2$ = 0·14 norm.
2. 0·1087 g $(C_6H_5)_3CH$ „ „ 2·0898 g $Zn(C_2H_5)_2$ = 0·24 „
3. 0·1212 g $(C_6H_5)_3CH$ „ „ 1·7000 g $Zn(C_2H_5)_2$ = 0·32 „
4. 0·0969 g $(C_6H_5)_3CH$ „ „ 1·3399 g $Zn(C_2H_5)_2$ = 0·33 „
5. 0·0936 g $(C_6H_5)_3CH$ „ „ 1·4999 g $Zn(C_2H_5)_2$ = 0·29 „

Zur Messung wurden nachstehende Kombinationen gemacht:

$(C_5H_{11})_4NJ$ 0·51 norm. mit $(C_6H_5)_3CH$ 0·33 norm. = Zunahme der Vergleichslösung um 25 Teilstriche.
$(C_5H_{11})_4NJ$ 0·51 „ „ $(C_6H_5)_3CH$ 0·29 „ = Zunahme der Vergleichslösung um 6 Teilstriche.
$(C_5H_{11})_4NJ$ 0·58 „ „ $(C_6H_5)_3CH$ 0·14 „ = Abnahme der Vergleichslösung um etwa 59 Teilstriche.
$(C_5H_{11})_4NJ$ 0·58 „ „ $(C_6H_5)_3CH$ 0·24 „ = Abnahme der Vergleichslösung um 28 Teilstriche.
$(C_5H_{11})_4NJ$ 0·58 „ „ $(C_6H_5)_3CH$ 0·32 „ = Zunahme der Vergleichslösung um 2 Teilstriche.

Aus dem Diagramm Konzentration—Meniskenänderung konnte die Konzentration der Triphenylmethanlösung, welche die gleiche

[1]) Fr. Hein und H. Schramm, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 253. 1930.

Tension wie eine 0·58 norm. Tetra-(*i*)-amylammoniumjodidlösung besitzt, zu 0·30 norm. interpoliert werden. Aus der Beziehung: $M_x = \frac{M_0 \cdot m_x}{m_0}$ ergab sich unter Berücksichtigung dieser Konzentrationswerte für Tetra-(*i*)-amylammoniumjodid das scheinbare Molekulargewicht von 819·04. Da der wirkliche Wert 425·278 ist, berechnet sich der Assoziationsgrad zu $\frac{819{\cdot}04}{425{\cdot}276} = 1{\cdot}93$.

Nachweis der Unveränderlichkeit von Tetraisoamylammoniumjodid in Zinkäthyl. Für die quantitative Bestimmung des Tetraalkylammoniumjodids in wässeriger Lösung erwies sich auch hier die Fällung als Reineckat mit Kaliumtetrarhodanatodiamminochromiat als besonders geeignet.

Je 50 cm³ einer etwa 0·007 norm. Tetra-(*i*)-amylammoniumjodidlösung wurden auf 250 cm³ verdünnt und unter ständigem Rühren innerhalb etwa 40 Minuten 50 cm³ kalt gesättigter Kalium-Reinecke-Salzlösung hinzugetropft. Raschere Zugabe des Fällungsmittels ebenso wie höhere Konzentrationen empfehlen sich nicht, da die Niederschläge zur Bildung kolloider Lösungen (Molekulargewicht des $(C_5H_{11})_4N[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] = 616{\cdot}74$!) neigen. Die feinflockigen hellroten Niederschläge wurden 12 Stunden zur völligen Sedimentierung im Kühlschrank stehen gelassen. Dann konnten sie ohne Schwierigkeit auf Jenaer Glasfritten gesammelt und mit eisgekühltem Wasser bis zum Verschwinden der Halogenreaktion ausgewaschen (etwa 50 cm³) werden. Nach etwa 15 Minuten Vortrocknen bei 105° wurde im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid Gewichtskonstanz hergestellt.

Es wurden sowohl neutrale Lösungen wie solche mit Zusätzen von Zinkchlorid und Salzsäure zwecks Angleichung an die zu untersuchenden Zinkdiäthyl-Tetra-(*i*)-amylammoniumjodidlösungen untersucht.

Testlösung: 1·3774 g $(C_5H_{11})_4NJ$ in 50 cm³ Alkohol gelöst und mit Wasser auf 500 cm³ aufgefüllt.

	I.	II.	III.
$(C_5H_{11})_4NJ$-Lösung	50 cm³	50 cm³	50 cm³
H_2O-Zusatz	150 cm³	200 cm³	200 cm³
2 norm. HCl-Zusatz	10 cm³	10 cm³	10 cm³
$ZnCl_2$-Zusatz	—	1 g	1 g
K-Reinecke-Salzlösung	50 cm³	50 cm³	50 cm³
Gef. $(C_5H_{11})_4N[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$	0·2001 g	0·2001 g	0·1990 g
Entspr. $(C_5H_{11})_4NJ$	0·1380 g	0·1380 g	0·1373 g
Theoretischer Wert	0·1377 g	0·1377 g	0·1377 g
Differenz	+0·2%	+0·2%	−0·4%

Untersuchung einer Zinkdiäthyl-Tetra-(*i*)-amylammoniumjodidlösung.

1·4747 g Tetra-(*i*)-amylammoniumjodid wurden unter den erforderlichen Vorsichtsmassregeln in Zinkdiäthyl gelöst, die Lösung mit Äther verdünnt und unter

Eiskühlung tropfenweise noch im Lösungsgefäss mit absolutem Alkohol zersetzt. Hierauf wurde die alkoholische Lösung mit den festen Zersetzungsprodukten durch weiteren Alkohol in ein Becherglas gespült und eiskaltes Wasser bis zum Aufhören der Gasentwicklung hinzugegeben. Das ausgeschiedene Zinkhydroxyd wurde durch 2 norm. Salzsäure, der etwas schweflige Säure beigemischt war, in Lösung gebracht. Die Lösung wurde zum Vertreiben des noch vorhandenen Äthers eingeengt und auf 500 cm^3 aufgefüllt.

In zwei Proben von je 50 cm^3 dieser Lösung wurde nun Tetra-(*i*)-amylammoniumjodid in der geschilderten Weise bestimmt.

Ergebnis:	I.	II.
Gef. $(C_5H_{11})_4N[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$	0·2141 g	0·2131 g
Entspr. $(C_5H_{11})_4NJ$	0·1476 g	0·1470 g
Theoretischer Wert	0·1475 g	0·1475 g
Differenz	+ 0·1%	+ 0·04%

Tetra-(*i*)-amylammoniumjodid wurde in Anlehnung an die Angaben von A. W. Hofmann[1]) hergestellt. Am besten bewährte sich folgendes Verfahren:

Tri-(*i*)-amylamin und (*i*)-Amyljodid (beide von Kahlbaum) wurden in annähernd stöchiometrischen Mengen in ein Kugelkölbchen gebracht. Dieses war mit einem durch ein Heinsches Quecksilberventil verschlossenen Kühler verbunden. Das Kölbchen wurde im Paraffinbad solange auf 100° erhitzt, bis das Reaktionsgemisch fest geworden war. Wenn die Heizung mit einer durch automatischen Temperaturregler gedrosselten, elektrischen Heizplatte bewirkt wird, ist bei Anwendung von je 25 g beider Reaktionskomponenten der Prozess in etwa 70 Stunden beendet und die Ausbeute fast quantitativ.

Das Rohprodukt wurde in wenigen Kubikzentimetern gereinigten und getrockneten Chloroforms gelöst und die Lösung portionsweise solange mit absolutem Äther versetzt, als noch eine weisse Trübung auftrat.

Der Schmelzpunkt der im Vakuum zunächst über Schwefelsäure getrockneten und dann über Chlorcalcium aufbewahrten Substanz war in Übereinstimmung mit den Literaturangaben 127° bis 128°.

Die Jodbestimmung ergab 29·4 bzw. 29·8% statt berechnete 29·8%.

7. Äthylpyridoniumjodid löste sich glatt unter Schichtbildung in eisgekühltem Zinkäthyl, die Lösungsschicht war blutrot[2]), die Oberschicht gelb. Trotzdem war der Salzgehalt der letzteren sehr gering. Eine zersetzte Probe gab mit Silbernitratlösung nur eine schwache Trübung von Silberjodid.

---

[1]) A. W. Hofmann, Lieb. Ann. **79**, 24. 1851. [2]) Die gleiche Farbe besitzen nach A. Hantzsch erwärmte Lösungen von Methylpyridoniumjodid in Nitrobenzol.

Leitvermögen.

Normalität:	$c = 1{\cdot}03$	
Spez. Gewicht:	$s_{20} = 1{\cdot}307$	
Viscosität:	$\eta_{20} = 0{\cdot}0199$	
Spez. Leitvermögen:	$\varkappa_{20} = 7{\cdot}808 \cdot 10^{-3}$	**sofort**
	$5{\cdot}548 \cdot 10^{-3}$	**nach 2 Stunden**
Molar. „	$\mu_{20} = 7{\cdot}594$	**sofort**
	$5{\cdot}396$	**nach 2 Stunden**

Nachweis der Unveränderlichkeit von Äthylpyridoniumjodid in Zinkdiäthyl. Die quantitative Erfassung des Äthylpyridoniumjodides als REINECKE-Salz war wegen seiner grösseren Wasserlöslichkeit schwieriger als die des Tetra-(*i*)-amylammoniumjodides. Wenn aber nachstehende, durch eine Reihe von Versuchen als am günstigsten ausprobierte Bedingungen eingehalten wurden, war auch hier eine quantitative Bestimmung innerhalb $\pm 1\,\%$ Fehler möglich.

Je 25 cm³ einer 0·02 norm. Äthylpyridoniumjodidlösung in reinem Wasser wurde mit 50 cm³ Wasser verdünnt und unter Eiskühlung 70 cm³ kalt gesättigter Kalium-REINECKE-Salzlösung hinzugegeben. Erfolgte das Hinzufügen des Fällungsmittels rasch in grösseren Portionen, so schied sich der Niederschlag grossflockig ab, bei tropfenweiser Zugabe und unter intensiver Rührung indessen in feinen, seidenglänzenden, hellroten Kristallblättchen.

Die Niederschläge blieben wiederum 12 Stunden im Kühlschrank und wurden dann auf Jenaer Glasfritten gesammelt. Besondere Aufmerksamkeit musste dem richtigen Auswaschen gewidmet werden, da zu reichliches Waschwasser merkliche Anteile des Niederschlages löste. Im Durchschnitt genügten aber 40 cm³ eiskalten Wassers um die Niederschläge halogenfrei zu erhalten. Das Waschwasser zeigte jedoch in jedem Falle noch eine ganz schwache Rosafärbung. Anschliessend wurde wiederum 15 Minuten bei 105° vorgetrocknet und im Vakuum über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz gebracht.

Um die gleichen Verhältnisse wie bei den Reaktionslösungen der Zinkäthyl-Äthylpyridoniumjodidsysteme zu schaffen, wurde den Lösungen neben Salzsäure noch Zinkchlorid beigegeben.

2·3501 g Äthylpyridoniumjodid wurden in Wasser zu 500 cm³ gelöst und je 25 cm³ dieser Lösung mit Kalium-REINECKE-Salz gefällt.

	I.	II.	III.
$(C_5H_5N)C_2H_5J$-Lösung	25 cm³	25 cm³	25 cm³
H_2O-Zusatz	25 cm³	50 cm³	100 cm³
2 norm. HCl-Zusatz	10 cm³	5 cm³	10 cm³
$ZnCl_2$-Zusatz	1 g	1 g	1 g
K-Reineckesalzlösung	70 cm³	70 cm³	70 cm³
Gef. $(C_5H_5N)C_2H_5 \cdot [Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$	0·2141 g	0·2150 g	0·2134 g
Entspr. $(C_5H_5N)C_2H_5J$	0·1180 g	0·1185 g	0·1177 g
Theoretischer Wert	0·1175 g	0·1175 g	0·1175 g
Differenz	+ 0·4%	+ 0·8%	+ 0·1%

Zur Untersuchung von Äthylpyridoniumjodid in Zinkäthyl wurden zwei Lösungen analysiert, die erste unmittelbar nach ihrer Herstellung, die zweite nach 2stündigem Stehen. Es sollte festgestellt werden, ob längeres Stehen derartiger Lösungen bei Zimmertemperatur eine Zersetzung des Salzes bewirkt, da das elektrolytische Leitvermögen mit der Zeit abnimmt und erst nach 2 Stunden einen konstanten Wert erreicht.

Die Aufarbeitung erfolgte in derselben Weise wie bei den entsprechenden Tetra-(*i*)-amylammoniumjodidlösungen.

I. Es wurden 0·8609 g Äthylpyridoniumjodid unter Eiskühlung in Zinkäthyl gelöst und die Lösung unmittelbar nach ihrer Herstellung zersetzt und auf 250 cm³ aufgefüllt. Je 50 cm³ dieser Lösung wurden mit Kalium-Reinecke-Salzlösung gefällt.

	I.	II.
Gef. $(C_5H_5N)C_2H_5 \cdot [Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$.	0·2285 g	0·2244 g
Entspr. $(C_5H_5N) \cdot C_2H_5J$	0·1259 g	0.1237 g
Theoretischer Wert	0·1247 g	0.1247 g
Differenz	+ 0·9%	— 0·8%

II. Es wurden 1·4573 g Äthylpyridoniumjodid unter Eiskühlung in Zinkäthyl gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur gebracht und nach 2stündigem Stehen wie oben zersetzt. Dann wurde auf 250 cm³ aufgefüllt und je 25 cm³ dieser Lösung analysiert.

	I.	II.
Gef. $(C_5H_5N)C_2H_5 \cdot [Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$.	0·5329 g	0·5263 g
Entspr. $(C_5H_5N)C_2H_5J$	0·2937 g	0·2900 g
Theoret. Wert	0·2914 g	0·2914 g
Differenz	+ 0·8%	— 0·5%

Äthylpyridoniumjodid wurde durch Kondensation von Äthyljodid mit Pyridin nach Anderson[1]) dargestellt. An Stelle des Einschmelzrohres wurde ein Rundkolben mit Kühler, der seinerseits durch ein Quecksilberventil abgesperrt war, verwendet. Die Reinigung des Rohproduktes geschah nach dem Misslingen verschiedener anderer Methoden am besten so, dass das Salz kalt in Aceton gelöst und durch absoluten Äther ausgefüllt wurde. Trocknung und Aufbewahrung des Salzes erfolgt zweckmässig über Phosphorpentoxyd, nachdem der anhaftende Äther über Schwefelsäure durch Abpumpen entfernt worden ist. Die Jodwerte waren 53·9 bzw. 54·1%, statt ber. 54·0%.

9. Zinkäthyl. Reinigung, Bestimmung der Dichte und Viscosität des Zinkäthyls vgl. Fr. Hein und H. Schramm, „Zur Kenntnis des Zinkäthyls[2]).

[1]) Anderson, Lieb. Ann. **94**, 364. 1855. [2]) Fr. Hein und H. Schramm, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 408. 1930.

b) Lösungen in Cadmiumäthyl.

1. Tetraäthylammoniumjodid löst sich leicht ohne merkliche Wärmetönung und vollkommen homogen in Cadmiumäthyl. Trotzdem wurde nach den mit Zinkäthyl gemachten Erfahrungen während des Lösungsvorganges mit Eis gekühlt. Dabei zeigte sich, dass die konzentrierteren Lösungen bis etwa $c = 0{\cdot}8$ norm. nach einiger Zeit erstarrten.

Recht störend wirkte anfangs die auch beim Zinkäthyl beobachtete Metallabscheidung nach dem Destillieren. Während aber Zinkäthyl, nachdem die Metallabscheidung einmal beendet war, klar blieb, wiederholte sich der Prozess in Cadmiumäthyl. Die frisch hergestellten Lösungen leiteten zum Teil beträchtlich besser als nach längerem Stehen. Erst nach etwa 20 Stunden waren die Werte konstant. In dieser Zeit war aber auch die Metallabscheidung, die sehr langsam verläuft und mit einer Stahlblaufärbung der Lösung beginnt, zu Ende.

Es wurden im ganzen vier Lösungen untersucht, kristallisierte Solvate waren in keinem Fall zu erhalten.

Die innerhalb eines Abschnittes stehenden Lösungen gehören wiederum insofern zusammen, als die schwächere aus der konzentrierteren durch Verdünnen erhalten wurde.

Spezifisches Gewicht s.

	c	cm^3	g	s
1.	1·27 norm.	1·245	2·0397	1·683
2.	0·47 „	1·906	3·1530	1·655
3.	1·59 norm.	1·612	2·6430	1·640
4.	0·96 „	1·487	2·4698	1·661

Viscosität. 1. Temperatur 20°.

	c	t	η_{20}
1.	1·27 norm.	11 ±0·2	0·0548
2.	0·47 „	4·6 ±0·1	0·0232
4.	0·96 „	8·0 ±0·1	0·0405

2. Temperatur 0°.

$c = 0{\cdot}47$ norm.; $t = 5{\cdot}6 \pm 0{\cdot}1$; $\eta_0 = 0{\cdot}0308$.

(Die konzentrierteren Lösungen waren bei dieser Temperatur erstarrt.)

t bedeutet die Durchlaufzeit in Sekunden.

Elektrolytisches Leitvermögen. 1. Temperatur 20°.

	c	C	w	$\varkappa \cdot 10^{-3}$	μ_{20}	μ_{korr}
1a.	1·27 norm.	2·1699	274·4	7·908	6·226	23·98
1b.	1·27 „	2·1699	312·5	6·943	5·467	21·12
2.	0·47 „	0·6568	298·6	2·199	4·680	7·64
3a.	1·59 norm.	2·1699	265·5	8·173	5·140	—
3b.	1·59 „	2·1699	288·5	7·521	4·730	—
4.	0·96 „	0·6568	121·5	5·405	5·636	16·10

Die Werte 1b und 3b wurden 20 Stunden nach der Bestimmung von 1a und 3a gemessen.

2. Temperatur 0°.

$c = 0{\cdot}47$ norm.; $C = 0{\cdot}6568$; $w = 422{\cdot}7$.

$\varkappa_0 = 1{\cdot}554 \cdot 10^{-3}$; $\mu_0 = 3{\cdot}306$; $\mu_{korr} = 5{\cdot}75$.

C = Widerstandskapazität.

w = gefundener Widerstand in Ohm.

μ_{korr} = mit der Viscosität korrigierte, molare Leitfähigkeit.

2. Tetra-(*i*)-amylammoniumjodid löst sich gleichfalls homogen in Cadmiumäthyl. Irgendwelche bemerkenswerte Eigenheiten dieser Lösungen konnten nicht festgestellt werden. Es wurden drei Lösungen untersucht, die alle aus der konzentriertesten durch Verdünnen mit Cadmiumäthyl erhalten wurden. Im Gegensatz zu den entsprechenden Tetraäthylammoniumjodidlösungen erstarren die konzentrierten Lösungen bei 0° nicht.

Spezifisches Gewicht.

	c	cm³	g	s
1.	0·77 norm.	1·956	2·9580	1·512
2.	0·35 „	1·697	2·6913	1·586
3.	0·05 „	1·262	2·0830	1·651

Viscosität. 1. Temperatur 20°.

	c	t	τ_{20}
1.	0·77 norm.	7·8 ± 0·1	0·0359
2.	0·35 „	4·8 ± 0·1	0·0231
3.	0·05 „	3·2 ± 0·1	0·0161

2. Temperatur 0°.

	c	t	τ_0
1.	0·77 norm.	12·4 ± 0·2	0·0624
2.	0·35 „	6·0 ± 0·1	0·0317
3.	0·05 „	3·6 ± 0·1	0·0198

Elektrolytisches Leitvermögen. 1. Temperatur 20°.

	c	C	w	$\varkappa_{20} \cdot 10^{-3}$	μ_{20}	μ_{korr}
1.	0·77 norm.	2·1699	877·7	2·472	3·202	8·10
2.	0·35 „	2·1699	2107·7	1·029	2·937	4·79
3.	0·05 „	2·1699	29711·0	0·073	1·536	1·74

2. Temperatur 0°.

	c	C	w	$\varkappa_0 \cdot 10^{-3}$	μ_0	μ_{korr}
1.	0·77 norm.	2·1699	1367·0	1·588	2·053	7·22
2.	0·35 „	2·1699	2987·1	0·726	2·072	3·70
3.	0·05 „	2·1699	43488·0	0·050	1·050	1·17

3. Cadmiumäthyl wurde nach E. KRAUSE[1]) aus Äthylmagnesiumbromid und wasserfreiem Cadmiumbromid hergestellt. Die Präparationsvorschrift wurde ohne Änderung innegehalten. Das Endprodukt war sehr rein, denn eine versuchsweise mit Natrium behandelte Probe schied selbst bei Erwärmung kein Natriumbromid ab.

Wie erwähnt, scheidet frisch destilliertes Cadmiumäthyl anfangs Metall ab, jedoch lässt dieser Prozess mit dem Altern nach. Als dasselbe Präparat einige Wochen alt war und weitere Versuche damit angestellt wurden, verhielt es sich ebenso wie Zinkäthyl. Allerdings blieben die Lösungen nie ganz klar, sie zeigten immer noch eine schwach stahlblaue Farbe, aber zu einer sedimentierenden Abscheidung kam es nicht mehr und vor allen Dingen waren dann die Leitfähigkeitswerte der Lösungen zeitkonstant.

Spezifisches Gewicht.

Spez. Gewicht: $s_{20} = 1{\cdot}666$[2])
Viscosität: $\eta_0 = 0{\cdot}0177$ $\eta_{20} = 0{\cdot}0142$

c) Lösungen in Aluminiumäthyl.

1. Tetraäthylammoniumjodid löst sich sehr langsam, aber ziemlich reichlich in Aluminiumäthyl. Die Lösung ist inhomogen, Gasentwicklung oder Erwärmung während des Lösungsvorganges nicht zu bemerken. Die Auflösung erfolgte bei Zimmertemperatur, weil unter Eiskühlung der Lösungsprozess zu langsam verläuft. Mit Petroläther konnten keine kristallinen Abscheidungen erzielt werden. Ähnlich wie bei den Tetra-(*i*)-amylammoniumjodidlösungen in Zinkäthyl vermischte sich der Petroläther teilweise mit der Lösungsschicht.

[1]) E. KRAUSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **50b**, 1813. 1917. [2]) E. KRAUSE, loc. cit., $s = 1{\cdot}6531$ (Vakuum).

In einem gesonderten Versuch wurde die unter dem Petroläther liegende Lösungsschicht analysiert. Das Verhältnis von Aluminiumäthyl zu Tetraäthylammoniumjodid war nach den Aluminium- und Jodwerten genau 1:2.

Die Schicht enthielt demnach ein Solvat, dessen Zusammensetzung an das der entsprechenden Zinkäthyllösung erinnert. Aus der Differenz von 10% der eingewogenen Lösungsmenge und der aus den Analysenwerten berechneten ergibt sich, dass die Schicht noch einen entsprechenden Betrag Petroläther enthielt.

Leitvermögen.

Normalität:	$c = 1{\cdot}95$	
Spez. Gewicht:	$s_{20} = 1{\cdot}013$	
Viscosität:	$\eta_0 = 0{\cdot}5833$	$\eta_{20} = 0{\cdot}3471$
Spez. Leitvermögen:	$\varkappa_0 = 1{\cdot}464 \cdot 10^{-3}$	$\varkappa_{20} = 2{\cdot}760 \cdot 10^{-3}$
Molar. „ :	$\mu_0 = 0{\cdot}753$	$\mu_{20} = 1{\cdot}408$
„ „ , korr. f. Viscosität:	3·78	5·13

2. Tetra-(*i*)-amylammoniumjodid löst sich viel leichter als das Äthylsalz in Aluminiumäthyl. Die Lösung war deshalb interessant, weil sie im Gegensatz zu der entsprechenden, homogenen Zinkäthyllösung zweischichtig war.

Leitvermögen.

Normalität:	$c = 0{\cdot}82$	
Spez. Gewicht:	$s_{20} = 0{\cdot}903$	
Viscosität:	$\eta_0 = 0{\cdot}4600$	$\eta_{20} = 0{\cdot}2377$
Spez. Leitvermögen:	$\varkappa_0 = 0{\cdot}251 \cdot 10^{-3}$	$\varkappa_{20} = 0{\cdot}574 \cdot 10^{-3}$
Molar. „ :	$\mu_0 = 0{\cdot}308$	$\mu_{20} = 0{\cdot}702$
„ „ , korr. f. Viscosität;	1·22	1·75

3. Aluminiumäthyl wurde in guter Ausbeute nach der Vorschrift von Fr. Hein, die sich an die von Buckton und Odling[1]) gegebene anlehnt, erhalten. Das Präparat wurde nach der Destillation noch mit Natrium behandelt und so gereinigt. Aluminiumäthyl spaltet nach der Destillation kein Metall ab, so dass alle Lösungen klar waren. Es ist insofern stabiler als Zink- bzw. Cadmiumäthyl. Trotzdem müssen seine Lösungen bei der Zersetzung am vorsichtigsten

[1]) Buckton und Odling, Lieb. Ann. Spl. 4, 109. 1866.

behandelt werden. Direkt in Wasser gebracht reagiert es zunächst träge, aber die Reaktionsgeschwindigkeit steigert sich rasch und die Umsetzung wird so heftig, dass die Gefässe zertrümmert werden.

Spez. Gewicht: $s_{20} = 0{\cdot}825$
Viscosität: $\eta_0 = 0{\cdot}1159$ $\eta_{20} = 0{\cdot}0956$

d) Lösungsversuche mit Quecksilberäthyl.

Weder Tetraäthyl- noch Tetra-(*i*)-amylammoniumjodid lösen sich in merklichen Mengen in Quecksilberäthyl. Selbst bei Erwärmung auf 100° konnte keine Auflösung erzwungen werden. Eine abfiltrierte Probe der Suspensionen ergab nach Zersetzung auf Zusatz von Silbernitratlösung nur eine geringe Trübung von Silberjodid.

Zusammenfassung.

In Fortführung der früheren Arbeiten über die Leitfähigkeit in Metallalkylen wurden die Untersuchungen auf weitere Tetraalkylammoniumsalze ausgedehnt und dadurch die bisherigen Schlüsse weitgehend bestätigt.

Insgesamt wurden sieben Salze: **$(C_2H_5)_4NCl$, $(C_2H_5)_4NBr$,** $(C_2H_5)_4NJ$, $(C_3H_7)_4NJ$, **$(C_4H_9)_4NJ$, $(C_5H_{11})_4NJ$** und **$C_5H_5N \cdot C_2H_5J$** in einem bzw. mehreren der folgenden Metallalkyle gemessen: $Zn(CH_3)_2$, $Zn(C_2H_5)_2$, $Cd(C_2H_5)_2$ und $Al(C_2H_5)_3$. Die neu hinzugenommenen Salze sind fett gedruckt. Von allen lösen sich nur $(C_4H_9)_4NJ$ und $(C_5H_{11})_4NJ$ ohne Mischungslücke. Letzteres eignete sich demgemäss zur eingehenden Untersuchung der Leitfähigkeits-Konzentrationsbeziehung. Die Kurve verläuft ausgesprochen anormal und zeigt bei höheren Konzentrationen ein Maximum. Bei Berücksichtigung der Viscosität verschwindet dieses und die Kurve lässt sich dann durch die Formel $\mu_{korr} \cdot v^n = \text{const}$ beschreiben. Ein Minimum war nicht erreichbar.

Bei gleichem Kation nimmt die Leitfähigkeit mit steigendem Aniongewicht zu. Dasselbe gilt auch für die Variation des Kations.

Aus allem folgt, dass die Metallalkyle den Isolatoren wie $CHCl_3$, C_6H_6 usw. zuzurechnen sind, was auch der Vergleich der DK lehrt.

$C_5H_5N \cdot C_2H_5J$ wird von Zinkäthyl ebenso wie von Chloroform usw. unter teilweiser Umlagerung in ein tieffarbiges Isomeres gelöst. Der Vorgang ist eine Zeitreaktion und gleichzeitig mit einem Rückgang der Leitfähigkeit verknüpft.

Das Lösungs- und Dissoziationsvermögen der untersuchten Metallalkyle nimmt in der Reihenfolge $Zn(CH_3)_2$, $ZnC_2H_5()_2$, $Cd(C_2H_5)_2$, $Al(C_2H_5)_3$, $Hg(C_2H_5)_2$ ab, was vor allem durch die verschiedene Solvatationsfähigkeit bedingt ist.

Ausser den bereits beschriebenen Solvaten wurde neu isoliert das $2\,(C_2H_5)_4NJ \cdot 1\,Zn(C_2H_5)_2$.

Infolge der Solvatation geben die quarternären Ammoniumsalze in den Metallalkylen auch hohe osmotische Effekte, während in den typischen Isolatoren nur sehr geringe osmotische Wirkungen zu beobachten sind. $(C_5H_{11})_4NJ$ z. B. ist in $Zn(C_2H_5)_2$ zweifach assoziiert

Leipzig, Mai 1933.

Über die Zusammensetzung und Dissoziation des Thalliumperoxyds.

Von

M. Centnerszwer und T. Trębaczkiewicz.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 33.)

Die Analyse des durch Elektrolyse des Tl_2SO_4 an der Platinanode entstehenden Thalliumperoxyds ergab die elementare Zusammensetzung TlO_2. Man kann daher das Thalliumperoxyd den Peroxyden der Alkalimetalle anreihen und ihm die Formel Tl_2O_4 zuschreiben. Oberhalb 573° dissoziiert Thalliumperoxyd unter Atmosphärendruck und bildet Tl_2O_3. Die Dissoziationsspannungen des Tl_2O_4 wurden im Temperaturintervall 350° bis 573° gemessen, und daraus wurden die Konstanten der NERNSTschen Gleichung berechnet.

1. Darstellung und Analyse des Thalliumperoxyds.

Thalliumperoxyd wurde nach der Methode von GALLO und CENNI elektrolytisch dargestellt[1]). Zur Elektrolyse wurde eine Lösung, welche 1 g Thallosulfat + 0·1 g Oxalsäure in 100 cm^3 Wasser enthielt, verwendet. Als Kathode diente ein Platindraht, als Anode ein Platinblech. Die Stromdichte betrug 15 bis 20 Amp. auf 1 dm^2 bei einer Spannung von 3 bis 4 Volt. Die Elektrolyse wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt. An der Anode entstand ein braunvioletter Niederschlag, welcher abgekratzt, filtriert, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 130° im Vakuum getrocknet wurde.

GALLO und CENNI schrieben dem erhaltenen Präparat die Formel Tl_3O_5 zu. Wir haben das Thallium mit Kaliumjodid, nach vorheriger Reduktion mit SO_2, gefällt und als Thallojodid gewogen. Ausschlaggebend für die Bestimmung der Zusammensetzung unseres Präparates war der Gehalt an aktivem Sauerstoff. Die Permanganatmethode gab hier keine befriedigenden Resultate, weil nach Zusatz von Permanganat zum Thalliumperoxyd stark gefärbte Thalliverbindungen entstanden. Auch die jodometrische Methode lieferte keine befriedigenden Resultate.

[1]) G. GALLO und G. CENNI, Gazz. **39**, 285. 1908. Z. Elektrochem. **15**, 243. 1909. Vgl. auch L. JONAS, Z. Elektrochem. **9**, 523. 1903.

Sehr genaue Ergebnisse erhielten wir durch Oxydation $^1/_2$ norm. Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung. Das Verfahren gestaltete sich folgendermassen. 0·3 bis 0·5 g Thalliumperoxyd werden in 20 cm³ $^1/_2$ norm. Oxalsäure gelöst, welche mit 5 cm³ H_2SO_4 (1 : 4) versetzt war. Zuerst fällt ein Niederschlag des Thallium-(3)-oxalats aus, welcher rasch zum Thallium-(1)-oxalat reduziert wird und in Lösung geht. Nachdem der Auflösungsprozess beendet ist, wird die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und die Oxalsäure mit Calciumchloridlösung als Calciumoxalat gefällt. Der Niederschlag wird durch einen Gooch-Tiegel filtriert, bei 120° getrocknet und als $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ gewogen.

Die Berechnung des aktiven Sauerstoffes geschah unter Voraussetzung folgender Reaktionen:

$$Tl_2O_4 = Tl_2O + 3\,O$$

und

$$3\,H_2C_2O_4 + 3\,O = 3\,H_2O + 6\,CO_2.$$

Es entspricht also 1 g Atom aktiver Sauerstoff 1 Mol Oxalsäure.

Die Resultate der Analyse sind in der folgenden Zusammenstellung angegeben.

	Gefunden	Berechnet	
		für Tl_3O_5	für TlO_2
Tl_2O	89·63 %	91·92 %	89·84 %
O (aktiv)	10·15 % [1]	8·08 %	10·16 %
Zusammen:	99·78 %	100·00 %	100·00 %

Somit ergibt die Analyse als die wahrscheinlichste Zusammensetzung die elementare Formel des Thalliumperoxyds: TlO_2. Wir können also das Thalliumperoxyd in eine Reihe mit den Peroxyden der Alkalimetalle stellen, wie z. B. K_2O_4, Rb_2O_4 und Cs_2O_4. Ist es doch bekannt, dass viele Salze des einwertigen Thalliums in bezug auf ihre Löslichkeit und chemisches Verhalten den Alkalisalzen ähnlich sind. Halten wir an dieser Analogie fest, so dürfen wir als wahrscheinlichste Formel des Thalliumperoxyds die Formel Tl_2O_4 annehmen.

Das erhaltene Thalliumperoxyd besitzt einen stahlähnlichen Glanz, violettbraune Färbung und ist guter Leiter des elektrischen Stromes. Letzteres folgt aus der Tatsache, dass es elektrolytisch in recht dicker Schicht ohne Steigerung der Spannung erhalten wird. Es ist etwas

[1]) Mittelwert aus zwei Bestimmungen.

hygroskopisch und zieht beim Liegen an der Luft etwa 3% Wasser an. Es ist weder im Wasser, noch in Alkalien, noch in verdünnten Säuren löslich. In konzentrierter H_2SO_4 löst es sich in der Wärme unter Sauerstoffausscheidung auf, in konzentrierter Salzsäure schon in der Kälte, gleichfalls unter Sauerstoffausscheidung, und hinterlässt einen weissen Niederschlag, welcher aus einem Gemisch von $TlCl + TlCl_3$ zu bestehen scheint. In Jodkaliumlösung wird das Thalliumperoxyd glatt gelöst und liefert Thallium-(1)-jodid und Jod. In stark saurer Lösung scheint diese Reaktion umkehrbar zu sein, verläuft daher nicht quantitativ; in schwachsaurer Lösung dagegen verläuft sie in der Wärme quantitativ. Durch Schwefeldioxyd und Oxalsäure wird das Thalliumperoxyd leicht zu Thallium-(1)-verbindungen reduziert. Diese Reduktion eignet sich zur quantitativen Bestimmung.

Das Thalliumperoxyd besitzt keine Säureeigenschaften und unterscheidet sich dadurch vom Bleidioxyd, dem es äusserlich wohl ähnlich sieht.

2. Dissoziation des Tl_2O_4.

Das Thalliumperoxyd zersetzt sich beim Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre unter Atmosphärendruck oberhalb 573° unter Sauerstoffentwicklung. Unter diesen Umständen verliert es nach längerem Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 3·27% Sauerstoff. Unter Berücksichtigung des ursprünglichen Feuchtigkeitsgehaltes erhält man als Endprodukt der Dissoziation ein Präparat, dessen Zusammensetzung sich aus dem Gewichtsverlust folgendermassen berechnet: Aus 100 g TlO_2 erhält man nach Abzug von 3·27% des ausgeschiedenen Sauerstoffes und 0·6% Feuchtigkeit 85·84 g Tl und 10·27 g Sauerstoff. Das atomare Verhältnis

$$Tl : O = \frac{85{\cdot}86}{204{\cdot}39} : \frac{10{\cdot}27}{16} = 0{\cdot}4200 : 0{\cdot}6418 = 0{\cdot}654.$$

Die Zusammensetzung des Thallium-(3)-oxyds Tl_2O_3 entspricht dem Verhältnis $Tl : O = 0{\cdot}667$. Wir können daraus schliessen, dass als Endprodukt der Dissoziation des Thalliumperoxyds das Thallium-(3)-oxyd Tl_2O_3 entsteht, welches erst bei viel höherer Temperatur einer weiteren Zersetzung unterliegt. Die Dissoziation findet also nach folgender Gleichung statt:

$$2\ Tl_2O_4 \rightleftarrows 2\ Tl_2O_3 + O_2.$$

Die Reaktion ist umkehrbar, wenngleich die Rückbildung des Thalliumperoxyds nur ausserordentlich langsam vonstatten geht.

Wir haben die Dissoziationsspannungen des Thalliumperoxyds nach dem Kompensationsverfahren gemessen, indem wir in einem Differentialtensimeter die Temperaturen bestimmten, bei welchen die Dissoziation unter verschiedenen gegebenen Sauerstoffdrucken beginnt[1]). Wir fanden folgende Resultate:

Dissoziationsspannungen des Tl_2O_4.

Druck:	$p =$	5	52	120	201	408	596	767 mm
Temperatur:	$t_d =$	350	454	478·5	505	532·5	552·5	573·5° C

Es wurde festgestellt, dass die Dissoziationstemperatur (und folglich auch der Dissoziationsdruck) bei fortschreitender Dissoziation unverändert bleibt. Daraus folgt, dass wir in diesem Fall, wie in vielen ähnlichen Fällen, mit einem Dreiphasengleichgewicht zu tun haben. Zeichnet man in einem Koordinatensystem die Logarithmen der Dissoziationsspannungen als Ordinaten, die reziproken Werte der absoluten Temperaturen $\frac{1}{T}$ als Abszissen ein, so ordnen sich die erhaltenen Punkte sehr gut einer Geraden ein, wie es die Fig. 1 zeigt.

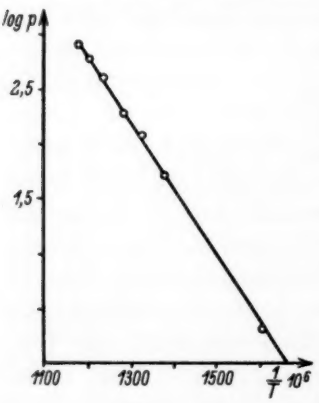


Fig. 1.
Logarithmische Kurve der Dissoziationsspannungen des Tl_2O_4.

Die Gleichung von Nernst nimmt für die Dissoziation des Tl_2O_4 folgende Gestalt an:

$$\log p = \frac{27055}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}751 \log T + \frac{0{\cdot}0052}{4{\cdot}571}\,T + 2{\cdot}8.$$

Die Dissoziationswärme des Thalliumperoxyds beträgt demnach 27 055 cal für je 1 Mol ausgeschiedenen Sauerstoff.

---

[1]) M. Centnerszwer und J. Krustinsons, Z. physikal. Ch. **124**, 225. 1926. M. Centnerszwer und St. Kowalski, Bl. Acad. Pol. (A) **1932**, 50.

Zusammenfassung.

Elektrolytisch nach GALLO und CENNI hergestelltes Thalliumperoxyd besitzt die Zusammensetzung, welche der Formel Tl_2O_4 entspricht.

Thalliumperoxyd ordnet sich, sowohl seiner Zusammensetzung wie seinen chemischen Eigenschaften nach, den Peroxyden der Alkalimetalle vom Typus Me_2O_4 an.

Die Dissoziation des Thalliumperoxyds verläuft umkehrbar und liefert als Produkt der Dissoziation Tl_2O_3. Die Dissoziationskurve des Thalliumperoxyds lässt sich durch die Gleichung von NERNST ausdrücken.

Die Dissoziationswärme des Tl_2O_4 zu Tl_2O_3 berechnet sich zu 27055 cal für je 1 Mol ausgeschiedenen Sauerstoff.

Warschau, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische.

2. Mitteilung: Das System Allylsenföl—Piperidin in Äthanol.

Von

Robert Kremann und Richard Riebl.

(Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 5. 33.)

Es ergab sich, dass die U.V.-Absorptionsbande des Allylsenföles mit steigendem Gehalt an Piperidin, das bei der Wellenlänge des Allylsenfölmaximums praktisch keine Absorption zeigt, eine stetige Erhöhung der Extinktion im Maximum erfährt, die bei äquimolarem Verhältnis beider Komponenten ein Maximum aufweist.

Dieses Ergebnis ist auf die Bildung einer bereits durch Reibungsversuche von N. Kurnakow und S. Žemčužny[1]) erwiesenen äquimolekularen Verbindung zurückzuführen.

R. Kremann, bzw. M. Pestemer[2]) haben es unternommen, die Bildung von Anlagerungsverbindungen zweier Stoffe durch Aufnahme von U.V.-Absorptionskurven über das gesamte Mischungsgebiet derselben — womöglich in unverdünntem Zustand — zu untersuchen; unverdünnt deshalb, um dabei die Wirkung der oft ziemlich schwachen Valenzkräfte deutlicher hervortreten zu lassen, als es in einem mit einem inerten Lösungsmittel verdünntem System der Fall sein dürfte. Der Gedankengang bei solchen Untersuchungen ist der folgende:

Die U.V.-Absorptionskurven der beiden Komponenten und die einer Reihe von Gemischen mit wechselndem Mischungsverhältnis der Komponenten können mit den durch additive Superposition aus den U.V.-Absorptionskurven der beiden Komponenten abgeleiteten theoretischen Kurven verglichen werden.

Wenn die Komponenten sich gegenseitig nicht wesentlich beeinflussen, d. h. keine Änderungen der Bindungsverhältnisse eintreten, werden diese theoretischen Kurven mit den experimentell gemessenen zusammenfallen müssen.

---

[1]) N. Kurnakow und S. Žemčužny, Z. physikal. Ch. **83**, 492. 1913.

[2]) R. Kremann, M. Pestemer und P. Bernstein, Monatsh. Ch. **61**, 351. 1932. Ber. Wien. Akad. **141**, 729. 1932.

Der ideale Fall, dass sich beide Komponenten gegenseitig beinahe nicht beeinflussen, liegt z. B. bei Gemischen von Paraffinen vor. An diesen Stoffgemischen lässt sich jedoch die Additivität der U.V.-Absorption nicht prüfen, weil die Paraffine keine Absorption innerhalb des in Betracht kommenden Messbereiches zeigen, weshalb sie auch als Verdünnungsmittel bei Messung der U.V.-Absorption dienen. Dagegen konnte von PESTEMER und HELLING[1]) eine praktische Additivität der U.V.-Absorptionskurven im System Aceton—Äthanol festgestellt werden, wo schwach positiver Verlauf der Dampfdruckkurven und schwach negativer Verlauf der Reibungskurven auf eine nur sehr geringe wechselseitige Beeinflussung der Komponenten — bestehend in einem Zerfall assoziierter Moleküle, vornehmlich des Äthanols — hindeutet, die in der U.V.-Absorption anscheinend nicht zum Ausdruck kommt. Im Falle stärkerer gegenseitiger valenzchemischer Beeinflussung, etwa unter Bildung von Anlagerungsverbindungen, treten Abweichungen der experimentell gemessenen von den theoretisch berechneten Kurven auf, die sich durch eine Wellenlängenverschiebung der Bande und bzw. oder durch eine Erhöhung der Extinktion, bzw. bei stärkerer Valenzbetätigung durch das Auftreten neuer Banden äussern können.

KREMANN, PESTEMER und BERNSTEIN[2]) haben die U.V.-Absorption des Systems Aceton—Chloroform untersucht. Bei diesem System weisen negativer Verlauf der Dampfdruckkurven mit Minimum und positiver Verlauf der Kurven der inneren Reibung auf die Bildung einer Anlagerungsverbindung hin, die unter Einwirkung von *KOH* in eine echte chemische Verbindung, das Chloreton[3]), übergeht.

Die genannten Autoren haben an dem System Aceton—Chloroform gezeigt, dass sowohl die U.V.-Absorptionsbande des Acetons (Maximum bei $\lambda = 275$ mμ), als auch der Chloroform-Ast eine Extinktionserhöhung erfahren, die in letzterem Falle auch als eine Verschiebung nach grösseren Wellenlängen angesprochen werden kann. Ferner zeigten sie, dass das Maximum dieser Veränderungen nicht bei der als äquimolekular anzunehmenden Anlagerungsverbindung liegt, sondern je bei einem Überschuss der zweiten Komponente und zwar bei einem Gehalt von je etwa 70 Molproz. Ausserdem beobachteten sie bei

[1]) M. PESTEMER und R. HELLING, noch nicht veröffentlichte Arbeit aus unserem Institut, vermutlich: Monatsh. Ch. **62**. 1933. [2]) KREMANN, PESTEMER und BERNSTEIN, loc. cit. [3]) Vgl. BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. I, S. 382. 1918. Erg.-Bd. I, S. 192. 1928.

$\lambda = 300$ bis 315 mμ eine gesonderte, der Anlagerungsverbindung entsprechende Bande, deren maximale Abweichung von der theoretischen additiven Kurve nicht bei dem äquimolaren Gemisch, sondern bei einem Gehalt von etwa 70 Molproz. Aceton liegt. Diese Tatsache, dass die charakteristischen Effekte nicht mit derjenigen Zusammensetzung des Gemisches zusammenfallen, die der sicherlich äquimolaren Verbindung von Aceton und Chloroform entspricht, hängt jedenfalls mit der nicht allzuhohen Valenzäusserung der beiden Komponenten zusammen.

Eine Valenzäusserung besonders hohen Grades liegt aber in den Systemen von Senfölen mit Aminen vor, bei denen schon die starke Wärmeentwicklung beim Mischen der Komponenten, die Zersetzungserscheinungen hervorruft und das Mischen im unverdünnten Zustande ohne Verfärbung unmöglich macht, auf eine starke Assoziation der Komponenten hinweist. Der Verlauf der Kurve der inneren Reibung in Abhängigkeit von der Konzentration zeigt bei diesen Systemen unzweifelhaft die Bildung einer äquimolaren Verbindung durch den scharfen Schnitt zweier steil ansteigender Kurvenäste an.

Es erschien uns daher interessant, die U.V.-Absorption bei einem derartigen binären System zu untersuchen. Um Komplikationen zu vermeiden, wurde von den von KURNAKOW und ŽEMČUŽNY[1]) bezüglich Wärmetönung und Reibung untersuchten und sich gleichartig verhaltenden Systemen das System Allylsenföl—Piperidin gewählt, da die Absorptionskurven dieser beiden Substanzen sowohl einen einfachen Verlauf aufweisen, als auch sich gegenseitig nicht überschneiden.

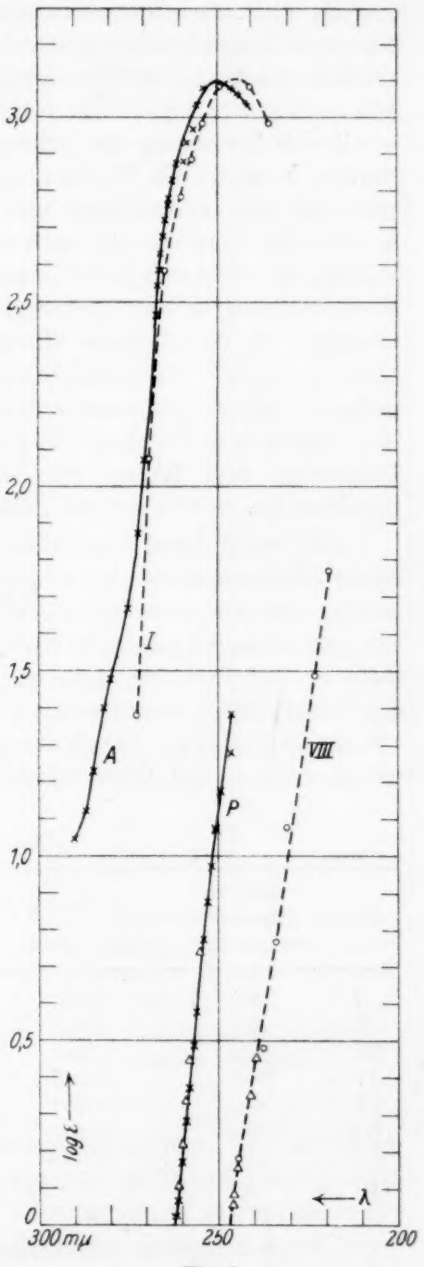
Es war zunächst beabsichtigt, die U.V.-Absorption im unverdünnten System Allylsenföl—Piperidin zu messen. Zu diesem Zwecke wurden zuerst die Absorptionskurven der reinen Komponenten aufgenommen. Allylsenföl zeigte sowohl unverdünnt, als auch in Hexan gelöst eine einfache Absorptionsbande mit einem Maximum von $\log \varepsilon$[2]) $= 3{\cdot}1$ bei einer Wellenlänge $\lambda = 249$ mμ. Reines Piperidin ergab in Übereinstimmung mit den Messungen von LEY und VOLBERT[3]) eine kontinuierliche Endabsorption, die zwischen $\lambda = 250$ und

[1]) KURNAKOW und ŽEMČUŽNY, loc. cit. [2]) ε ist der molare Extinktionskoeffizient nach der Formel $\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d}$ (E = die Extinktion $\log \frac{I_0}{I_D}$, c = die molare Konzentration, d = Schichtdicke der gemessenen Substanz in Zentimetern). [3]) H. LEY und F. VOLBERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2119. 1926. (Messungen im kurzwelligen Ultraviolett: H. LEY und B. ARENDS, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 198. 1932.)

230 mμ von log ε = 0·83—1 bis log ε = 1·7 reicht (Fig. 1). Beim Versuch, ein äquimolares Gemisch von Allylsenföl mit Piperidin herzustellen, machten wir jedoch ebenso wie schon KURNAKOW und ŽEMČUŽNY[1]) die Erfahrung, dass infolge der entwickelten Mischungswärme eine Zersetzung auftrat, die sich durch eine gelbe bis rote Verfärbung der an sich farblosen Substanzen bemerkbar machte. Auch bei ganz langsamer Vereinigung der beiden Stoffe unter guter Kühlung in einer Kältemischung, liess sich das Entstehen eines gelben Farbtones nicht vermeiden.

Die Aufnahme der U.V.-Absorption eines auf solche Weise erhaltenen äquimolaren Gemisches zeigte eine so hohe Extinktion, dass eine Erfassung des Maximums mit den uns zur Verfügung stehenden Küvetten und Vergleichsextinktionen nicht möglich war.

[1]) KURNAKOW und ŽEMČUŽNY, loc. cit.



Absorptionskurve von
A ×——× Allylsenföl, unverdünnt,
I o- - -o Allylsenföl, 0·1 molar in Äthanol,
P ×——× Piperidin, unverdünnt,
VIII o- - -o Piperidin, 0·1 molar in Äthanol.
(△ △ Werte von LEY und VOLBERT.)

Fig. 1.

Es blieb uns daher nichts anderes übrig, als die Gemische in verdünntem Zustande aufzunehmen. Das Arbeiten mit verdünnten Gemischen erschien ausserdem auch deshalb vorteilhaft, weil bei deren Herstellung eine lokale Überhitzung durch die Mischungswärme und somit eine Zersetzung der Substanzen ohne Schwierigkeit vermieden werden konnte. Als Verdünnungsmittel versuchten wir zuerst das praktisch dipolmomentfreie und chemisch inerte Hexan, das sich sowohl mit Piperidin als auch mit Allylsenföl in jedem Verhältnis mischt. Es zeigte sich jedoch, dass ein äquimolares Gemisch der beiden Komponenten, in dem sicher eine Verbindung vorliegt, in Hexan unlöslich ist, mit anderen Worten, dass bei Zimmertemperatur im ternären System Hexan—Allylsenföl—Piperidin eine Mischungslücke auftritt. Mittels Eprouvettenversuchen wurde ferner festgestellt, dass das äquimolare Gemisch Allylsenföl—Piperidin auch mit Äther, Chloroform und Wasser bei Zimmertemperatur nicht vollständig mischbar ist, wohl aber mit Äthanol.

Auf Grund dieser Ergebnisse entschlossen wir uns, Äthanol trotz seines Dipolmomentes als Lösungsmittel zu verwenden, unter der Annahme, dass eine wesentliche Beeinflussung des Absorptionscharakters der pseudobinären Gemische dadurch nicht eintritt. Wir stützten uns dabei auf die Tatsache, dass, wie Fig. 1 zeigt, die Absorptionskurven der beiden reinen Komponenten durch Äthanol nur eine mehr oder minder geringfügige Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen erleiden, während der Typus unverändert bleibt.

Tabelle 1.

Nr.	Molproz. Allylsenföl/ Piperidin	Gramm auf 50 cm³		Molarität des Gemisches in Äthanol	ε_{max} [1]
		Allylsenföl	Piperidin		
I	$^{100}/_{0}$	0·4958	—	0·100	12_{90}
II	$^{80}/_{20}$	0·3969	0·0850	0·100	34_{90}
III	$^{60}/_{40}$	0·2968	0·1700	0·100	50_{20}
IV	$^{50}/_{50}$	0·2480	0·2132	0·100	61_{50}
V	$^{40}/_{60}$	0·1977	0·2547	0·100	46_{80}
VI	$^{20}/_{80}$	0·0989	0·3402	0·100	31_{70}
VII	$^{10}/_{90}$	0·0495	0·3829	0·100	12_{00}
VIII	$^{0}/_{100}$	—	0·4257	0·100	0·89

[1]) Wegen mangelnder Genauigkeit sind die dritte und vierte Stelle klein gedruckt.

Es wurden also die beiden Komponenten und sechs Gemische von ihnen, in Äthanol gelöst, untersucht. Die Zusammensetzungen der ternären (pseudobinären) Systeme wurden, wie in Tabelle 1 ersichtlich,

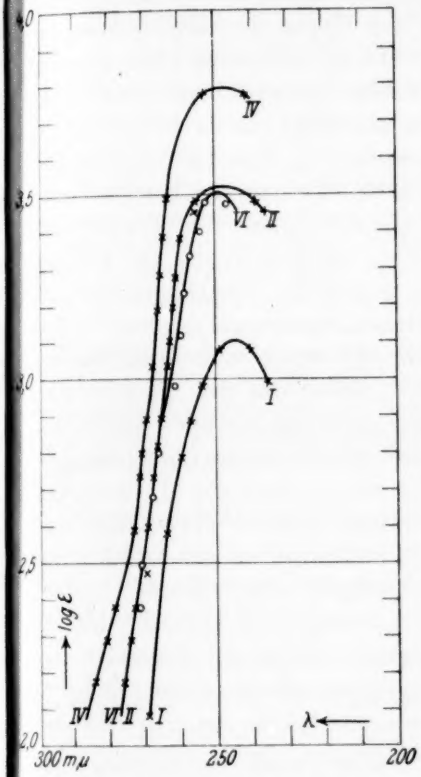


Fig. 2. Absorptionskurven der Gemische von Allylsenföl mit Piperidin:
II $^{80}/_{20}$ Molproz. Allylsenföl/Piperidin
IV $^{50}/_{50}$ „ „ „
VI $^{80}/_{20}$ „ „ „
Alle 0·1 molar in Äthanol.
I Allylsenföl 0·1 molar in Äthanol.

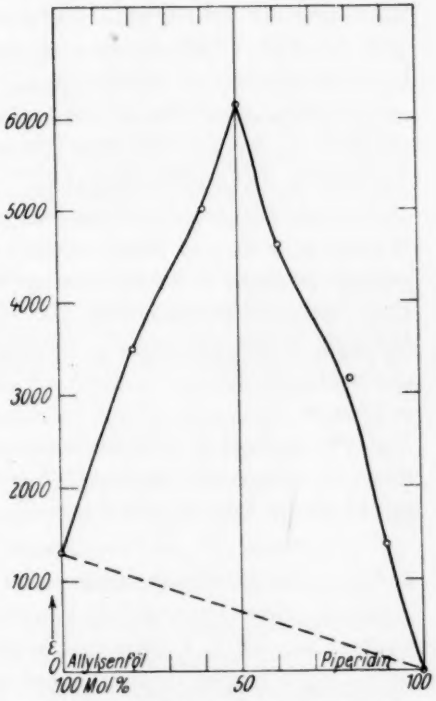


Fig. 3. Abhängigkeit der Höhe der Extinktionsmaxima von der Zusammensetzung der Gemische: Allylsenföl—Piperidin.
——— experimentell gefunden,
– – – – additiv berechnet.

so gewählt, dass einerseits die Gewichtsverhältnisse von Allylsenföl—Piperidin zueinander den in obgenannter Tabelle angegebenen molaren Proportionen entsprachen, andererseits die Summengewichte dieser beiden Komponenten nach Auffüllung mit Äthanol eine 0·1 mol. Lösung des binären Gemisches in Äthanol ergaben.

Von den Gemischen II, IV und VI wurde jeweils der gesamte Verlauf der Absorptionsbande festgelegt. Die dabei erhaltenen Kurven sind in Fig. 2 wiedergegeben; zu Vergleichszwecken ist die Kurve des reinen Allylsenföls in Äthanol (I) hinzugefügt. Die Kurven der drei Gemische zeigen unzweifelhaft den Typus der Allylsenfölkurve ohne wesentliche Wellenlängenverschiebung, jedoch mit einer starken Erhöhung der Extinktion. Bei den übrigen pseudobinären Gemischen (III, V, VII, VIII) konnten wir uns daher auf die Bestimmung der Extinktionsmaxima beschränken. Die für ε_{max} der untersuchten Systeme gefundenen Werte sind in die letzte Kolonne von Tabelle 1 aufgenommen. Trägt man diese Werte in Abhängigkeit von dem molaren Verhältnis Allylsenföl—Piperidin auf, so ergibt sich, wie Fig. 3 zeigt, dass beim äquimolaren Gemisch ein deutliches, scharf ausgeprägtes Maximum auftritt. Man ersieht daraus, dass wegen der verhältnismässig grossen Valenzäusserung von Allylsenföl und Piperidin die Lage dieses letzterwähnten Maximums schon aus der direkten Abhängigkeit der maximalen Extinktion vom gegenseitigen Verhältnis der beiden Stoffe im Gemisch abgeleitet werden kann, ohne dass, wie z. B. beim System Aceton—Chloroform, oder bei dem von M. Pestemer und P. Bernstein[1]) untersuchten System Äthanol—Propionaldehyd, die Differenz der beobachteten Extinktionen von den additiv angesetzten (in Fig. 3 gestrichelt) herangezogen werden muss.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung können wir also dahin zusammenfassen, dass beim System Allylsenföl—Piperidin das Auftreten einer Verbindung, vermutlich eines substituierten Thioharnstoffes, bei der U.V.-Absorption ebenso wie bei der inneren Reibung durch ein scharfes Maximum der betreffenden Eigenschaftskurve bei der Zusammensetzung der Verbindung gekennzeichnet wird.

[1]) M. Pestemer und P. Bernstein, noch nicht veröffentlichte Arbeit; erscheint: Monatsh. Ch. **62**. 1933.

Die Mischbarkeit von aromatischen Halogenverbindungen im festen Zustand[1]).

Von

Li Klemm, Wilhelm Klemm und Günther Schiemann[2]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 33.)

Auf Grund der thermischen Diagramme wird die Mischbarkeit zwischen den Kohlenwasserstoffen, Mono-Fluor-, -Chlor- und -Bromverbindungen in verschiedenen aromatischen Reihen untersucht. Der Einfluss der Substitution ist bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen sehr verschieden; insbesondere ist die Stellung des Halogens von grösster Bedeutung. Beurteilt man die kristallchemische Verwandtschaft auf Grund der Mischbarkeit im festen Zustand, so findet sich die grösste Ähnlichkeit zwischen Chlor- und Brom- und wahrscheinlich auch zwischen Brom- und Jodverbindungen, während Kohlenwasserstoffe und Fluorverbindungen sowie Fluor- und Chlorverbindungen wesentlich geringere Verwandtschaft zeigen. Die Fluorverbindungen ordnen sich als typische Halogenverbindungen in die Reihe: Kohlenwasserstoffe bis Jodverbindungen ein.

Durch das Borfluoridverfahren von G. Balz und G. Schiemann[3]) ist es möglich geworden, eine grosse Reihe von aromatischen Fluorverbindungen bequem herzustellen. Dadurch sind in zahlreichen Fällen die Reihen:

Kohlenwasserstoff, Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodderivat

zugänglich geworden, so dass ein Vergleich der Monohalogenverbindungen untereinander und mit den Stammkohlenwasserstoffen möglich geworden ist. Eine Übersicht über den Verlauf einiger Eigenschaften zeigt Tabelle 1.

---

[1]) XV. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen. XIV. Mitteilung: G. Schiemann und W. Winkelmüller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 727. 1933. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in einem Vortrage vor dem Bezirks-Verein Hannover des V. D. Ch. mitgeteilt. Vgl. Angew. Ch. **45**, 286. 1932.
[2]) Über den Anteil der einzelnen Autoren sei bemerkt, dass die Anregung zu der Arbeit von G. Schiemann (vgl. auch Habilitationsschrift, S. 53, Hannover 1929) ausging, der auch die Darstellung und Reinigung der Präparate übernahm, während die Messungen von Li und W. Klemm durchgeführt wurden. Wir glauben, dass ein Paul Walden gewidmetes Heft eine besonders geeignete Stelle ist, um über eine Gemeinschaftsarbeit aus einem organischen und einem anorganischen Laboratorium zu berichten. [3]) I. Mitteilung: G. Balz und G. Schiemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1186. 1927.

Tabelle 1.

	Zunahme beim Übergang von			
	H zu *F*	*F* zu *Cl*	*Cl* zu *Br*	*Br* zu *J*
Mol-Vol.	+ 3	+ 7	+ 3	+ 5 cm³
Mol-Refr.	− 0·1	+ 5·0	+ 2·8	+ 5·1
Siedepunkt . . .	∼ ± 0°	+ 50°	+ 20°	∼ + 30°

Es ergibt sich, dass in bezug auf Mol-Refr.[1]) und Siedepkt.[2]) eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen Kohlenwasserstoff und Fluorverbindung besteht; auch Chlor- und Bromderivat unterscheiden sich verhältnismässig wenig, während von dem Brom- zu dem Jodderivat und besonders von dem Fluor- zu dem Chlorderivat recht grosse Unterschiede bestehen. Ganz ähnlich liegt es bei den Mol-Räumen[3]). Bei den Schmelzpunkten sind allgemeine Regelmässigkeiten nicht anzugeben.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, wieweit in derartigen Reihen Mischbarkeit im festen Zustand vorliegt. H. G. Grimm[4]) hat darauf hingewiesen, dass salzartige *Cl'*- und *Br'*-Verbindungen mit gleichem Kation immer lückenlose Mischkristallreihen bilden. Auch zwischen *Br'*- und *J'*-Verbindungen findet sich meist weitgehende Mischbarkeit; dagegen sind *F'*- und *Cl'*-Verbindungen im allgemeinen nicht miteinander mischbar. Diese Regelmässigkeiten erklären sich ohne weiteres durch den Gang der Ionenradien, bei denen der Unterschied zwischen *F'* und *Cl'* (nach Goldschmidt 1·33 und 1·81 Å) viel grösser ist als zwischen *Cl'* und *Br'* (1·81 und 1·96 Å) und zwischen *Br'* und *J'* (1·96 und 2·20 Å). Für

[1]) Für die Fluorverbindungen vgl. IX. Mitteilung: G. Schiemann, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 403. 1931. [2]) Vgl. A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Rec. Trav. chim. **44**, 689. 1925. [3]) Die Differenzen entsprechen hier sehr weitgehend denen der Atomvolumina bei $T = 0°$:

	H zu *F*	*F* zu *Cl*	*Cl* zu *Br*	*Br* zu *J*
Zunahme des Atomvolumens	∼ − 3	∼ + 8	+ 2·9	+ 5·3

Ein merklicher Unterschied der Differenzen gegenüber denen der organischen Verbindungen besteht nur beim Wasserstoff, dessen Atomvolumen auffällig gross ist, was mit dem besonders niedrigen Siedepunkt (geringe van der Waalssche Kräfte!) zusammenhängt.

[4]) Vgl. z. B. die Zusammenfassung im Handbuch der Physik (Geiger-Scheel), Bd. XXIV. S. 581. 1927.

das Verhalten von *H'* lag damals noch kein Material vor; GRIMM weist jedoch darauf hin, dass andere Ionen vom *He*-Typus die entsprechenden Ionen vom *Ne*-Typus nicht isomorph vertreten können, obwohl die Gitterabstände der entsprechenden Verbindungen sehr ähnlich sind; den Grund sah GRIMM in dem abweichenden Atombau (2 bzw. 2+6 Aussenelektronen). Diese Regel hat sich neuerdings auch für *H'* und *F'* als gültig erwiesen. E. ZINTL und A. HARDER[1]) haben feststellen können, dass vollständige Mischbarkeit zwischen *LiH* und *LiF* sicher nicht besteht, obwohl sich die Gitterabstände nur um 1·5% unterscheiden. Es scheint zwar, als ob *LiF* etwas *LiH* aufnehmen kann, auch findet sich Parallelverwachsung, aber „die kristallchemische Verwandtschaft ist trotz der grossen Ähnlichkeit der Partikelabstände nicht eine solche höchsten Grades und lässt auf Unterschiede in der Feldwirkung der Ionen *H'* und *F'* schliessen".

Es fragt sich nun, ob die bei Ionengittern gültigen Beziehungen über die kristallchemische Verwandtschaft:

zwischen Hydrid und Fluorid: gering
zwischen Fluorid und Chlorid: gering
zwischen Chlorid und Bromid: sehr gross
zwischen Bromid und Jodid: gross

sich auch bei organischen, insbesondere aromatischen Halogenverbindungen finden, bei denen ja sicher keine Halogen- bzw. Wasserstoff-„Ionen" vorliegen. Die bisher in der Literatur vorhandenen, von H. G. GRIMM, M. GÜNTHER und H. TITTUS[2]) zusammengestellten Beispiele sind in der Mehrzahl für diesen Zweck von geringerem Werte, da die Auswahl der Stoffpaare meist nicht systematisch genug ist.

Eine im Sinne unserer Problemstellung ausgeführte Untersuchung liegt nur bei den Monohalogenderivaten des Benzols vor. P. PASCAL[3]) führte thermische Analysen der binären Systeme von Fluorbenzol mit Chlor-, Brom- und Jodbenzol durch und fand in allen drei Fällen keine unbeschränkte Mischbarkeit, während Chlor-, Brom- und Jodbenzol untereinander vollständige Mischkristallreihen bilden, wie in Fig. 1 (S. 386) gezeigt werden wird. PASCAL schloss daraus, dass sich Fluor von den anderen Halogenen wesentlich unterscheidet; das entspricht

[1]) E. ZINTL und A. HARDER, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 265. 1931. [2]) H. G. GRIMM, M. GÜNTHER und H. TITTUS, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 172. 1931. [3]) P. PASCAL, Bl. Soc. chim. France (4) **13**, 744. 1913; dort auch Angaben über früher von anderer Seite gemessene einzelne Stoffpaare.

durchaus dem Verhalten der salzartigen Stoffe. Die Frage der Verwandtschaft von Fluor zu Wasserstoff wird von PASCAL nicht behandelt.

Zur Erlangung einer sicheren Aussage erschien es uns wünschenswert, uns nicht mit der einen Benzolreihe zu begnügen, sondern auch andere vollständige Reihen wie die des Toluols, des Naphthalins mit seinen α- und β-Halogenverbindungen und des Diphenyls zu untersuchen, um so die Betrachtungen auf eine breitere Grundlage zu stellen. Besonders interessierten gerade die Systeme der Fluorverbindungen mit den Kohlenwasserstoffen einerseits, den Chlor- (sowie Brom- und Jod-)Verbindungen andererseits; denn es lag uns an der Klärung der Frage, ob das Fluor in organischer Bindung eine Ausnahmestellung unter den Halogenen einnimmt oder ob die Fluorverbindungen sich als typische Halogenverbindungen in die Reihe: Kohlenwasserstoffe bis Jodverbindungen einordnen.

I. Die Messungen.

Darstellung und Reinigung der Präparate. Wo nichts besonderes erwähnt ist, wurden Handelspräparate „reinst" verwendet. Zur Reinigung wurden die flüssigen Verbindungen im allgemeinen mehrfach destilliert, gelegentlich unter vermindertem Druck und mit WIDMER-Aufsatz. Die festen Verbindungen wurden mehrmals umkristallisiert.

Besondere Schwierigkeiten machte bei den Kohlenwasserstoffen die Reindarstellung von Toluol. Alle käuflichen, höchst gereinigten Präparate (z. B. Merck, „schwefelfrei zur Analyse") zeigten Schmelzintervalle von mehreren Graden; ausserdem lagen die Schmelzpunkte zu hoch. Erst durch oft wiederholte, sehr sorgfältige Destillation gelang es, eine Fraktion vom $Sdp._{761}$ 110·6° zu gewinnen, die zwischen — 95·0° und — 94·5° schmolz (Literatur — 95·0° bis — 95·1°). Die Fluorverbindungen wurden sämtlich nach dem Borfluoridverfahren dargestellt, und zwar Fluorbenzol nach der I. Mitteilung[1]), die Fluortoluole nach der III. Mitteilung[2]), die beiden Fluornaphthaline nach der VI. Mitteilung[3]) und die drei Fluordiphenyle nach der IV. Mitteilung[4]). p-Bromtoluol wurde nach Organic Syntheses[5]) dargestellt und gereinigt. α-Chlornaphthalin (Kahlbaum „reinst") wurde erst nach Überführung in sein Pikrat vom Smp. 135° (nach fünfmaligem Umkristallisieren) rein erhalten; $Sdp._{16}$ 125·4°. β-Chlornaphthalin war nach K. SCHEID[6]) leicht rein zu gewinnen. β-Bromnaphthalin wurde nach E. LELL-

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1186. 1927. [2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1798. 1929. [3]) Lieb. Ann. **487**, 275, 276. 1931. [4]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1809 bis 1811. 1929. [5]) Organic Syntheses, Bd. V, S. 21. 1925. [6]) K. SCHEID, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1813. 1901.

MANN und A. REMY[1]) bereitet und aus Alkohol, darauf nach Vakuumdestillation aus Propylalkohol umkristallisiert. Zur Darstellung von *p*-Chlordiphenyl versagte die Chlorierung[2]) von Diphenyl[3]); trotz mehrfacher fraktionierter Destillation und Umkristallisierens aus Alkohol konnte die *o*-Verbindung nicht völlig abgetrennt werden. Es wurde dann schliesslich ebenso wie *p*-Bromdiphenyl aus *p*-Amidodiphenyl rein erhalten. Das hierzu nötige *p*-Aminodiphenyl wurde nach W. SCHLENK[4]) durch Reduktion von reinem, durch Nitrierung von Diphenyl nach H. HÜBNER[5]) gewonnenen *p*-Nitrodiphenyl dargestellt, worüber früher[6]) berichtet wurde.

Die Reinheit aller Präparate wurde nach den Schmelzpunkten und nach dem Schmelzintervall beurteilt. Wir benutzten in keinem Falle Präparate, bei denen sich der Schmelzprozess über ein Temperaturintervall von mehr als 1° erstreckte; meist erfolgte das Schmelzen innerhalb weniger Zehntel/Grade.

Es ist vielleicht nützlich, in Tabelle 2 eine Zusammenstellung der — zum Teil erstmalig bestimmten — Schmelzpunkte der benutzten Präparate zu geben, da man damit gleichzeitig eine Übersicht über den Verlauf der Schmelzpunkte in den untersuchten Reihen erhält. Für den Vergleich mit Literaturwerten sind diejenigen Werte ausgewählt, die uns besonders zuverlässig erscheinen. Wesentliche Differenzen sind nur bei *m*-Fluortoluol vorhanden; der von J. TIMMERMANS[7]) angegebene Wert ist mit unseren Beobachtungen unvereinbar.

Zur Bestimmung der thermischen Diagramme haben wir zu Beginn unserer Versuche in üblicher Weise Abkühlungskurven unter zeitlicher Verfolgung der Temperatur aufgenommen; auf diese Weise wurden die Systeme: Benzol—Fluorbenzol und Naphthalin—α-Fluornaphthalin bestimmt. In der Toluolreihe hatten wir jedoch bei dieser Methode sehr grosse Schwierigkeiten, da die Gemische sehr dazu neigten, amorph zu erstarren. Auch Erhitzungskurven führten uns nicht weiter, da die thermischen Effekte bei diesen — die Wärme schlecht leitenden — Substanzen wenig ausgeprägt waren.

Wir sind daher dazu übergegangen, die Schmelzerscheinungen direkt zu beobachten, ähnlich wie es H. RHEINBOLD[8]), W. KLEMM und

[1]) E. LELLMANN und A. REMY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 810. 1886. [2]) R. L. JENKINS, R. MAC CULLOUGH und C. F. BOOTH, Chem. Ztrblt. **1930**, I, 1783. [3]) Der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, danken wir bestens für freundliche Überlassung von Diphenyl. [4]) W. SCHLENK, Lieb. Ann. **368**, 303. 1909. [5]) H. HÜBNER, Lieb. Ann. **209**, 341. 1881. [6]) G. SCHIEMANN und W. ROSELIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1809 bis 1811. 1929. [7]) J. TIMMERMANS, Bl. Soc. chim. Belg. **30**, 62. 1921. Chem. Ztrblt. **1921**, III, 288. [8]) H. RHEINBOLD, J. pr. Ch. (2) **111**, 242. 1925. **112**, 1877. 1926. **113**, 119, 348. 1926.

Tabelle 2[1]). Übersicht über die Schmelzpunkte der benutzten Präparate.

Verbindung	Hier gef. in Grad Cels.	Literatur
Benzol	+ 5·5	+ 5·5°[2])
Fluorbenzol	− 41	− 40·5[3]) bis − 41·2°[4])
Chlorbenzol	− 45	− 44·0[3]); − 45·1°[2])
Brombenzol	− 30	− 30·6°[2])
Jodbenzol	− 30	− 29·8; − 29·1°[3])
Toluol	− 95	− 95·0 bis − 95·1°[5])
o-Fluortoluol	− 60	—
m-Fluortoluol	− 87	− 110·8°![6])
p-Fluortoluol	− 53	—
p-Chlortoluol	+ 7	+ 7·4 bis 7·8°[7])
p-Bromtoluol	+ 27	+ 26[8]) bis 28·5°
Naphthalin	+ 80	+ 80·0°
α-Fluornaphthalin	− 14	− 13°[9])
α-Chlornaphthalin	− 6	(− 17°)[10])
α-Bromnaphthalin	+ 5	+ 4·5 bis 6·2°[11])
β-Fluornaphthalin	+ 60	+ 60·2 bis 61°[9]),[12])
β-Chlornaphthalin	+ 58·5	+ 55 bis 58·6°[9])
β-Bromnaphthalin	+ 57	+ 55·8; 58·3°[9]),[13])
Diphenyl	+ 69	+ 69 bis 72°
2-Fluordiphenyl	+ 70	+ 71 bis 73·5°[14])
3-Fluordiphenyl	+ 30	+ 26 bis 27°[14])
4-Fluordiphenyl	+ 75	+ 74 bis 75°[14])
4-Chlordiphenyl	+ 77	+ 76 bis 77·7°[15])
4-Bromdiphenyl	+ 87[16])	+ 89·5 bis 91·2°[15])

[1]) Zitiert wurde in der Tabelle, soweit die Ziffern nicht im Beilstein (einschliesslich I. Erg.-Werk) enthalten sind. [2]) J. Timmermans und F. Martin, J. Chim. physique **23**, 747. 1927. [3]) P. Pascal, Bl. Soc. chim. France (4) **13**, 745. 1913. [4]) A. F. Holleman und F. Beekmann, Rec. Trav. chim. **23**, 232. 1904. [5]) J. Timmermans und Mitarbeiter, loc. cit. und Chem. Ztrblt. **1922**, II, 725. [6]) J. Timmermans, Bl. Soc. chim. Belg. **30**, 62. 1921; Chem. Ztrblt. **1921**, III, 288; vgl. hierzu das im Text Gesagte. [7]) A. Wahl, G. Normand und G. Vermeynen, C. r. **174**, 946. 1922. Chem. Ztrblt. **1922**, III, 1254. [8]) L. A. Bigelow, J. Am. chem. Soc. **44**, 2019. 1922. [9]) A. Parts, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 265. 1930. Der von G. Schiemann und Mitarbeitern (Lieb. Ann. **487**, 275. 1931) vorläufig angegebene Wert (− 8° bis − 9°) ist zu streichen. [10]) Menschutkin, Chem. Ztrblt. **1912**, II, 1436. [11]) H. W. Foote und G. Leopold, Am. J. Sci. (Silliman) (5) **11**, 42. 1926. Chem. Ztrblt. **1926**, I, 1773. [12]) Lieb. Ann. **487**, 276. 1931. [13]) Jefremow, Chem. Ztrblt. **1923**, III, 380. [14]) G. Schiemann und W. Roselius, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1809, 1811. 1929. [15]) M. Gomberg und W. E. Bachmann, J. Am. chem. Soc. **46**, 2339. 1924. [16]) Möglicherweise nicht ganz rein.

M. REDECKER[1]), H. G. GRIMM, M. GÜNTHER und H. TITTUS[2]) u. a. getan haben. Wir brachten dazu Proben von etwa 20 mg Substanz in dünnwandige, zugeschmolzene Glasröhrchen und beobachteten beim langsamen Erhitzen im Flüssigkeitsbade Beginn und Ende des Schmelzens. Als Badflüssigkeit benutzten wir bei tiefen Temperaturen Alkohol, der sich in einem unversilberten WEINHOLD-Becher befand, bei Temperaturen über 0° Wasser. Die Temperaturbestimmung erfolgte meist mit einem Kupfer—Konstantan-Thermoelement[3]), bei höheren Temperaturen gelegentlich auch mit einem geeichten Quecksilberthermometer.

Über die Zuverlässigkeit der Beobachtungen gilt das von GRIMM und Mitarbeitern Gesagte: Mit völliger Sicherheit ist so nur das Ende des Schmelzens zu bestimmen, der Beginn des Schmelzens ist stets weniger genau festzustellen. Immerhin liess sich im allgemeinen auch diese Temperatur hinreichend sicher festlegen. Nur in der α-Naphthalinreihe war bei den naphthalinreichen Gemischen eine auch nur einigermassen zuverlässige Bestimmung des Schmelzbeginnes nicht möglich. Zur Charakterisierung des Diagrammtypus genügte es in den meisten Fällen, fünf bis sechs Gemische zu beobachten; nur in wenigen Fällen war eine zweite Messungsreihe erforderlich.

II. Auswertung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 bis 5 zusammengestellt. Man erkennt, dass in allen Fällen sehr einfache Systeme vorliegen. Verbindungen fehlen durchweg.

Eine Sonderbemerkung ist nur zu dem System Benzol—Fluorbenzol zu machen. Die Form der Liquiduskurve liess es uns möglich erscheinen, dass zwischen — 30° und — 40° ein Umwandlungspunkt des Benzols vorliegt. Bei Abkühlungskurven konnten wir jedoch einen deutlichen thermischen Effekt nicht feststellen; ganz schwache Effekte traten vielleicht bei — 36° auf, sind aber äusserst unsicher. Dilatometrische Messungen mit Zinkchloridlösung als Sperrflüssigkeit ergaben zwischen — 43° und — 28° keinerlei Unstetigkeit. Demnach ist es unwahrscheinlich, dass in dem fraglichen Gebiet ein Modifikationswechsel auftritt.

Bei der Auswertung der Diagramme wollen wir nur Gewicht auf die Feststellung legen, ob lückenlose Mischbarkeit besteht oder

[1]) W. KLEMM und M. REDECKER, Z. anorg. Ch. **200**, 345. 1931. [2]) H. G. GRIMM, M. GÜNTHER und H. TITTUS, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 178. 1931. [3]) Eichpunkte: Schmelzpunkt von *Hg*, Siedepunkte von CO_2 und O_2; ferner wurde mit Dampfdruckthermometern bzw. bei höheren Temperaturen mit geeichten *Hg*-Thermometern verglichen.

nicht. Auf eine eventuell vorhandene unvollständige Mischbarkeit (für unsere Systeme käme namentlich der Mischkristalltyp *V* nach ROOZEBOOM in Frage) sei dagegen keine Rücksicht genommen; denn

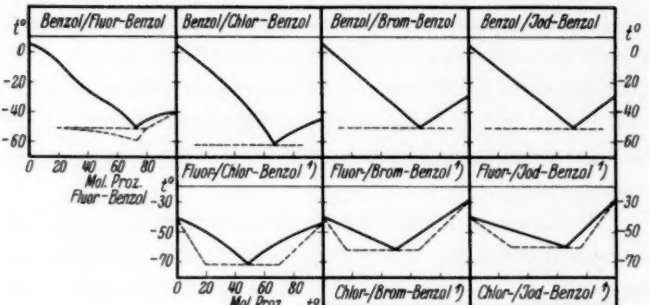


Fig. 1 Benzol-Reihe.

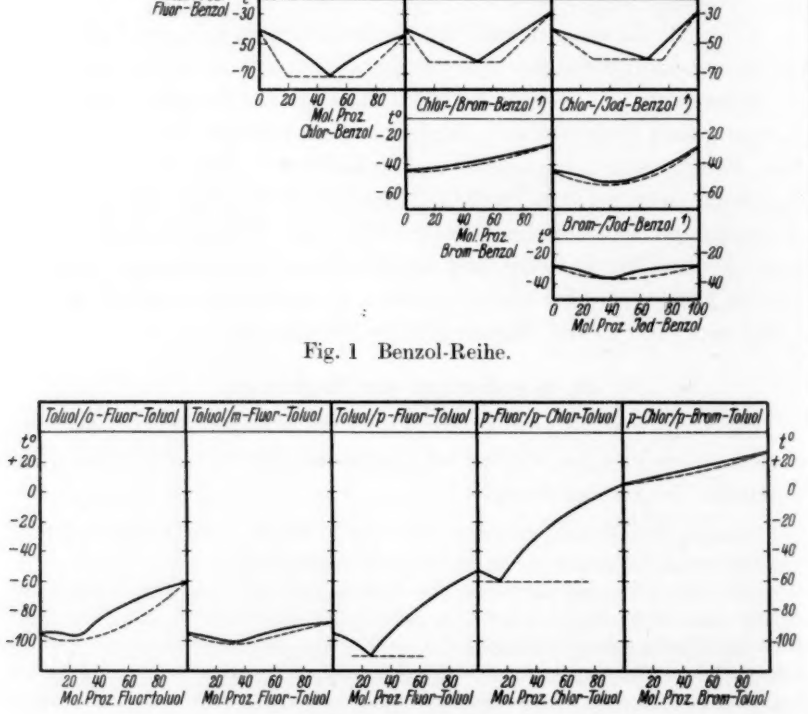


Fig. 2. Toluol-Reihe.

Ausserdem ist das System Toluol—*p*-Chlortoluol untersucht, das ein dem System Toluol—*p*-Fluortoluol sehr ähnliches, eutektisches Diagramm ergibt.

bei der Unsicherheit, die gerade bei hohen Konzentrationen eines Partners bezüglich der Beobachtung des Primärschmelzpunktes besteht, können wir hierüber keine sicheren Aussagen machen. Wir

¹) Nach P. PASCAL, Bl. Soc. chim. France (4) **13**, 746, 748. 1913.

haben das in den Figuren dadurch zum Ausdruck gebracht, dass wir die eutektischen Geraden nur soweit eingezeichnet haben, als sie sicher beobachtet sind.

a) Es ergibt sich dann aus den Figuren, dass die einzelnen Systeme gegen einen Ersatz von Wasserstoff durch Halogen bzw. eines Halogens durch ein anderes ganz verschieden empfindlich sind. So besteht enge kristallchemische Verwandtschaft zwischen Naphthalin und seinen β-Substitutionsprodukten (Fig. 4). Hier ergibt sich in der gesamten Reihe vollständige Mischbarkeit, sogar zwischen Naphthalin und β-Bromnaphthalin[1]). Im Gegensatz hierzu ist Naphthalin gegen eine Substitution in α-Stellung sehr empfindlich; diese Reihe (Fig. 3) wird durch das Auftreten von eutektischen Systemen beherrscht.

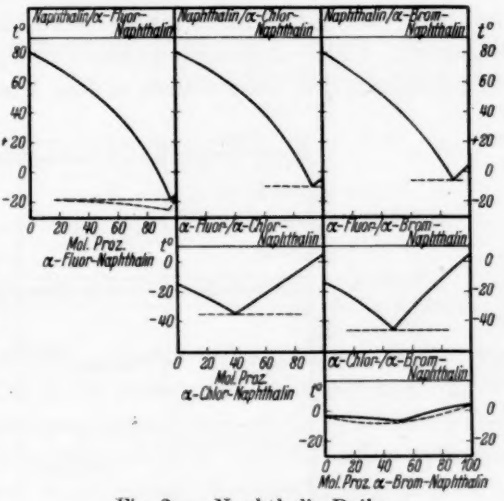


Fig. 3. α-Naphthalin-Reihe.

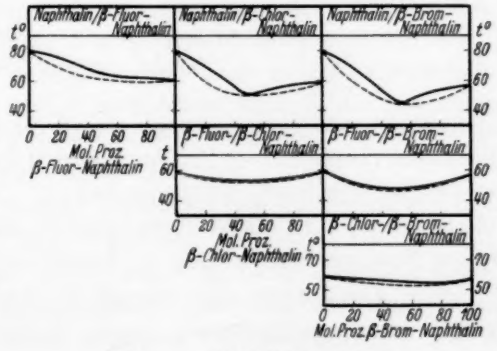


Fig. 4. β-Naphthalin-Reihe.

Der Unterschied zwischen der α- und β-Reihe wird auch durch andere Verbindungen belegt: α-Naphthol und α-Naphthylamin bilden nach Literaturangaben[2]) mit Naphthalin Eutektika, während die entsprechenden Verbindungen der β-Reihe mit Naphthalin im

[1]) Die Soliduskurve war hier so eindeutig festzustellen, dass wir mit ziemlicher Sicherheit sagen können, dass trotz der einem eutektischen System ähnlichen Form der Liquiduskurven wirklich ein Mischkristallsystem vorliegt.

[2]) Vgl. E. Rudolfi, Z. physikal. Ch. **66**, 712ff. 1909. H. G. Grimm, loc. cit., S. 169. H. Rheinbold und M. Kircheisen, J. pr. Ch. (2) **113**, 199. 1926.

festen Zustande dicht unterhalb der Schmelztemperatur vollkommen mischbar sind. Besonders charakteristisch ist, dass α-Naphthol und β-Naphthol ein eutektisches System bilden[1]).

Ganz entsprechend der α-Naphthalinreihe verhält sich die Benzolreihe (Fig. 1); auch hier treten zahlreiche eutektische Systeme auf.

Eine Mittelstellung nimmt die 4-Diphenylreihe (Fig. 5) ein, bei der zwischen benachbarten Verbindungen (Diphenyl—4-Fluordiphenyl, 4-Fluordiphenyl—4-Chlordiphenyl und 4-Chlordiphenyl—4-Bromdiphenyl) in allen Fällen völlige Mischbarkeit besteht, während

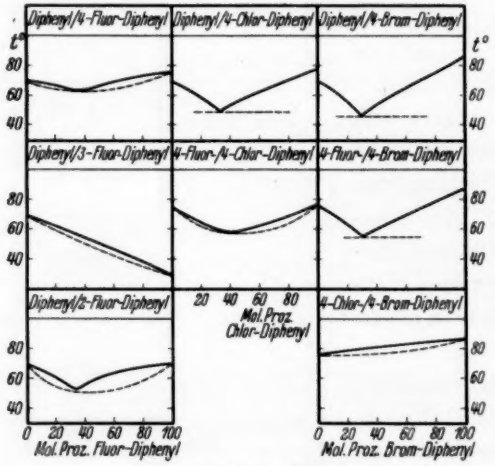


Fig. 5. Diphenyl-Reihe.

sich eutektische Systeme finden, wenn die Verbindungen nicht benachbart sind (Diphenyl—4-Chlordiphenyl, Diphenyl—4-Bromdiphenyl sowie 4-Fluordiphenyl—4-Bromdiphenyl). Die drei Diagramme von Diphenyl mit 2-, 3-, und 4-Fluordiphenyl zeigen, dass hier kein wesentlicher Einfluss der Stellung vorhanden ist[2]).

Ein Unterschied der verschiedenen Stellung, der schon beim Naphthalin hervorgehoben wurde, findet sich dagegen auch beim

[1]) Wignon, Bl. Soc. chem. France (3) **6**, 387. 1891. Crompton und Whiteley, J. chem. Soc. London **67**, 327. 1885. [2]) Einige Diagramme im Diphenylgebiet nahm bereits W. Roselius auf (Diplomarbeit, Hannover 1929). Er fand, dass Diphenyl auch mit 4,4′-Difluordiphenyl Mischkristalle, mit 4,4′-Dibromdiphenyl dagegen ein eutektisches System gibt; ebenso gaben 4,4′-Difluor- und 4,4′-Dibromdiphenyl miteinander ein Eutektikum.

Toluol (Fig. 2): mit *o*- und *m*-Fluortoluol bildet dieses Mischkristalle, mit *p*-Fluortoluol ein eutektisches System.

Wir können das Ergebnis dieser Betrachtungen in der Tabelle 3 zusammenfassen.

Tabelle 3.

Auf die kristallchemische Verwandtschaft, beurteilt auf Grund der Mischbarkeit, hat die Substitution	bei:
A. keinen wesentlichen Einfluss	Naphthalin in β-Stellung
	+ Diphenyl „ 3- „
	+ Toluol „ *m*- „
	+ Toluol „ *o*- „
	+ Diphenyl „ 2- „
B. merklichen Einfluss	Diphenyl „ 4- „
C. grossen Einfluss	Benzol
	Toluol in *p*-Stellung
	Naphthalin in α-Stellung

Der Sinn der Tabelle ist also der: Substituiert man z. B. das der Gruppe A angehörige Naphthalin in β-Stellung, so besteht a) zwischen Naphthalin und diesen Substitutionsprodukten sowie b) zwischen diesen Substitutionsprodukten unter sich fast ausnahmslos vollständige Mischbarkeit. Dagegen bildet Benzol (Gruppe C) mit allen Substitutionsprodukten sowie ein sehr grosser Teil der Substitutionsprodukte unter sich eutektische Systeme. Diphenyl (Gruppe B) nimmt bei der Substitution in Stellung 4 eine Mittelstellung ein, wie sich ja überhaupt die einzelnen Gruppen nicht ganz scharf voneinander trennen lassen. Insbesondere ist noch offen, wieweit die mit einem + versehenen Stoffe der Gruppe A oder B zuzurechnen sind, da die Reihen noch nicht vollständig untersucht sind.

b) Wollen wir die am Anfang gestellte Frage, wie gross die relativen Eigenschaftssprünge beim Übergang von einem Halogen zum anderen sind, auf Grund der Mischbarkeit im festen Zustande beantworten, so können wir selbstverständlich nur aus den unter C zusammengefassten Reihen etwas aussagen. Erfreulicherweise ist das Bild, obwohl nur drei Reihen vorliegen, vollkommen eindeutig: in allen drei Reihen findet sich zwischen Kohlenwasserstoff und Fluorverbindung und zwischen Fluor- und Chlorderivat keine vollständige Mischbarkeit, während sich zwischen Chlor- und Brom- sowie zwischen Brom- und Jodderivat (hier liegt allerdings in unseren Reihen nur ein Beispiel vor) vollständige Mischbarkeit findet.

Auch bei aromatischen Halogenverbindungen ist also der nach der Mischbarkeit beurteilte Sprung zwischen Kohlenwasserstoff und Fluorverbindung sowie zwischen Fluor- und Chlorverbindung grösser als zwischen Chlor- und Bromverbindung[1]). Dieses Verhalten schliesst sich an das der Salze durchaus an.

Wir haben also auch bei den organischen Verbindungen eine relativ geringe kristallchemische Verwandtschaft zwischen Wasserstoff- und Fluorverbindungen, obwohl die Unterschiede in anderen Eigenschaften — Mol-Vol., Mol-Refr., Siedepkt. — recht klein sind. Der grosse Einfluss der Elektronenstruktur (das *H*-Atom hat 1, das *F*-Atom 7 Aussenelektronen) macht sich also auch bei organischen Molekülgittern deutlich bemerkbar.

Für die Frage, ob die Fluorverbindungen eine Sonderstellung unter den Halogenverbindungen einnehmen, ist darauf hinzuweisen, dass nach den Molräumen Fluor wesentlich kleiner ist als Chlor; wenn also die Mischbarkeit zwischen Fluor- und Chlorverbindungen gering ist, so ist dies als eine Folge der Grössenunterschiede ohne weiteres erklärlich und berechtigt nicht dazu, den Fluorverbindungen eine Sonderstellung unter den Halogenverbindungen zu erteilen, was weder atomtheoretisch zu erklären wäre, noch dem chemischen Verhalten entspräche[2]).

Allgemeine Beziehungen zwischen Mischbarkeit und Differenzen der Schmelzpunkte bestehen nicht. Zwar finden sich fast immer eutektische Systeme, wenn die Schmelzpunkte sehr verschieden sind; sie treten aber oft auch bei nahezu gleicher Höhe der Schmelzpunkte auf, wofür die Fig. 1, 3 und 5 Beispiele geben. Ebenso ist das Auftreten von Mischkristallen durchaus nicht in allen Fällen an eine sehr kleine Differenz der Schmelzpunkte geknüpft. Wir müssen also mit H. G. Grimm, M. Günther und H. Tittus[3]) feststellen, dass eindeutige Beziehungen zwischen den Differenzen der Schmelzpunkte und der Mischbarkeit nicht bestehen.

---

[1]) Der Übergang von den Brom- zu den Jodverbindungen ist noch nicht hinreichend geklärt. Soweit die Literatur bisher übersehen lässt, findet sich hier ebenfalls meist vollständige Mischbarkeit. Die feineren Unterschiede in den Sprüngen Chlor- — Brom- und Brom- — Jodverbindungen würden sich wahrscheinlich erst auf Grund sehr umfangreicher Untersuchungen klarstellen lassen. [2]) In diesem Sinne hat sich bereits früher G. Schiemann, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 403. 1931, ausgesprochen. [3]) H. G. Grimm, M. Günther und H. Tittus, loc. cit.

Hannover, Institut für anorganische Chemie und Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule.

Eine neue Methode zur Gewinnung hochkonzentrierter Emanationspräparate.

Von

Otto Werner.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 33.)

Mitteilung über eine neue Methode zur Gewinnung hochkonzentrierter Emanationspräparate und einen Apparat zur Herstellung sehr dünnwandiger Glaskapillaren.

Alle bisher üblichen Verfahren[1]) zur Abtrennung und Reinigung der Radiumemanation gehen aus von wässerigen Radiumsalzlösungen. Die neue, im folgenden zu beschreibende Methode verwendet an ihrer Stelle die erstmals von O. Hahn und J. Heidenhain[2]) hergestellten hochemanierenden Trockenpräparate. Bei diesen ist das Radium in feinstverteilter Form als Carbonat an einem sehr oberflächenreichen Eisenhydroxyd adsorbiert. Die grosse Oberfläche dieser Eisenpräparate, die bei sachgemässer Herstellung[3]) viele Jahre hindurch erhalten bleibt, ermöglicht eine nahezu 100 % ige Abgabe der Emanation.

Die Methode der Abtrennung der Emanation aus Lösungen erfordert meist eine recht umständliche Trennung von den verunreinigenden Gasen H_2, O_2, H_2O, CO_2 und den aus der Verwendung von gefetteten Hähnen und Schliffen herrührenden organischen Zersetzungsprodukten; zudem ist es insbesondere bei starken Radiumpräparaten vielfach notwendig, die Reinigung in zwei Stufen, eine Vorreinigung und eine Hauptreinigung zu zerlegen.

Demgegenüber hat die neue auf der Verwendung von Trockenpräparaten basierende Methode den Vorteil der grösseren Einfachheit und ermöglicht die Gewinnung sehr reiner konzentrierter Emanationspräparate in verhältnismässig kurzer Zeit in einem Arbeitsgang.

---

[1]) Z. B.: Lind, Ber. Wien. Akad. **120**, 1709. 1911. Duane, Physic. Rev. **5**, 34. 1915. Hess, Phil. Mag. (6) **47**, 713. 1924. R. Livingstone, Rev. Sci. Instr. **4**, 15. Januar 1933. [2]) O. Hahn und J. Heidenhain, Ber. Berl. Akad. **59**, 284. 1926. [3]) O. Erbacher und H. Käding, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 439. 1930.

Bei dem Aufbau der zur Sammlung und Konzentrierung der Emanation dienenden Apparatur wurde besonderer Wert darauf gelegt, dass sowohl die Emanation als auch das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber an keiner Stelle mit gefetteten Hähnen und Schliffen in Berührung kommen kann.

Das zur Aufbewahrung des hochemanierenden radiumhaltigen Eisenpräparates dienende innen verchromte Metallgefäss ist mit einem im Deckel untergebrachten vakuumdichten Membranventil versehen, welches von aussen betätigt werden kann, ohne die Emanation mit gefetteten Schliffen und Gewinden in Berührung zu bringen. Trotz dieser Vorsichtsmassregeln geben die Präparate immer noch einige organische Gase ab, die die Anbringung von Vorrichtungen zur Verbrennung und zur Absorption der Verbrennungsprodukte notwendig machten. Diese organischen Verunreinigungen rühren von dem bei der Herstellung des Eisenpräparates verwendeten Alkohol und Äther her, die die Aufgabe haben, das feuchte Eisenhydroxyd unter Erhaltung der grossen Oberfläche und unter Vermeidung einer Alterung infolge Kristallisation möglichst schnell und weitgehend zu entwässern[1]). Das äusserst oberflächenreiche Eisenhydroxydgel hält dabei geringe Mengen dieser Lösungsmittel infolge von Kapillarkondensation energisch fest. Eine Erhitzung des Präparates zur Entfernung dieser Verunreinigungen ist nicht zulässig, da eine schnelle Alterung infolge Kristallisation[2]) und damit eine Verringerung des grossen Emaniervermögens die Folge sein würden. Es erwies sich daher als notwendig, das Präparat vor der Inbetriebnahme etwa 4 Wochen lang scharf auszupumpen. Eine zweite Komplikation erwuchs daraus, dass das trockene, oberflächenreiche Eisenhydroxydgel nicht nur ein vorzügliches Adsorptionsmittel für die organischen Trockenmittel ist, sondern auch die Emanation selbst zurückhält. Diese verteilt sich bei einer einfachen Expansion der über dem Präparat stehenden Gase keineswegs im Verhältnis der Volumina, sondern wird infolge der langsamen Diffusion aus den feinen Poren des Gels nur langsam abgegeben, so dass die auf diesem Wege erhaltenen Ausbeuten unbefriedigend bleiben.

Diese Schwierigkeit konnte dadurch überwunden werden, dass in die Apparatur eine mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrierspirale eingeschaltet wurde. An Stelle einer einmaligen Expansion auf ein

[1]) O. Erbacher und H. Käding, loc. cit. [2]) G. Graue, Kolloch. Beih. 32, 404. 1931.

vergleichsweise grosses Volumen wird nunmehr unter gleichzeitigem Ausfrieren der Emanation das Präparat etwa 1 Stunde lang fortlaufend ausgepumpt. Das Experiment ergab, dass es möglich ist, bei nicht zu grosser Pumpgeschwindigkeit (etwa 0·1 Liter pro Sekunde und weniger) in der genannten Zeit den grössten Teil der im Gleichgewicht vorhandenen Emanation aus dem Präparat zu entfernen und mit Hilfe der flüssigen Luft zu kondensieren. Bei zu grosser Pumpgeschwindigkeit besteht die Gefahr, dass die Emanation durch die flüssige Luft nicht vollständig kondensiert wird, ins Vorvakuum gelangt und damit verloren geht.

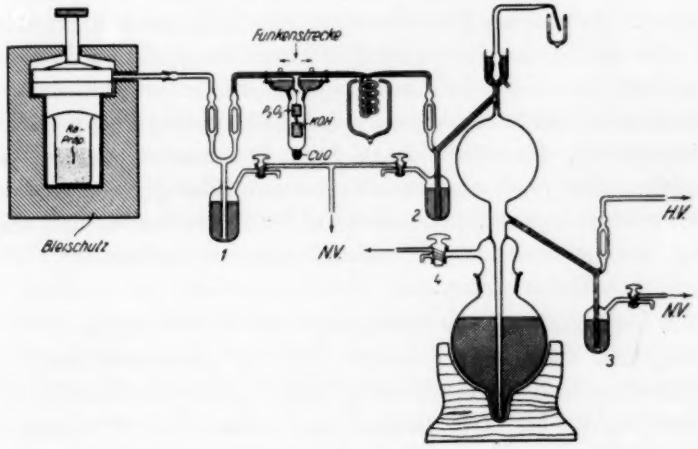


Fig. 1.

Aus den oben geschilderten Überlegungen ergibt sich nunmehr folgendes Verfahren zur Gewinnung der Emanation aus Trockenpräparaten:

Nach der Fällung und Trocknung wird das Präparat zunächst wie angegeben, etwa 4 Wochen lang zur Entfernung der adsorbierten organischen Trockenmittel scharf an der Hochvakuumpumpe ausgepumpt. Sodann wird es in dem Metallventilgefäss im Vakuum solange aufbewahrt, bis sich eine genügende Menge Emanation angesammelt hat. Bei geschlossenem Ventil wird die ganze Apparatur (Fig. 1) durch die Leitung H.V., die mit einer Quecksilberdiffusionspumpe verbunden ist, evakuiert. Man taucht jetzt bei laufender Pumpe die Ausfrierspirale in flüssige Luft und öffnet nun vorsichtig

das Ventil. Nach einer Pumpdauer von etwa 1 bis $1^1/_4$ Stunden schliesst man das Vorratsgefäss und die beiden Schwimmerventile 1 und 2. Nach Entfernung der flüssigen Luft erfüllt die Emanation das durch diese beiden Ventile begrenzte verhältnismässig kleine Volumen.

Hier erfolgt nunmehr die Reinigung von den in der Ausfrierspirale mit abgeschiedenen organischen Verunreinigungen; alle permanenten Gase wurden durch den vorhergehenden Pumpvorgang entfernt. Die Verbrennung und Adsorption dieser Verunreinigungen geschieht in einem kleinen Quarzrohr, welches durch einen mit *Hg* gedichteten Schliff in der gezeichneten Weise an die Apparatur angesetzt ist. Es enthält übereinander aufgehängt zwei kleine Nickeltiegel, von denen der eine mit *KOH* und der andere mit P_2O_5 beschickt ist. Die Ausbuchtung am untern Ende des Quarzrohres ist mit Kupferoxyd gefüllt, welches durch Lanthanoxyd und Palladium aktiviert wird[1]). Das Kupferoxyd kann durch einen kleinen elektrischen Ofen oder noch einfacher durch ein Handgebläse zu dunkler Rotglut erhitzt werden. Von Zeit zu Zeit unterbricht man die Erhitzung, um den noch unverbrannten Gasen Gelegenheit zur Diffusion in das Quarzrohr zu geben.

Das Fortschreiten der Reinigung und damit zugleich die Verbesserung des Vakuums in diesem Teil der Apparatur kann leicht mit Hilfe einer in dem Kapillarrohr angebrachten Funkenstrecke verfolgt werden, die von Zeit zu Zeit durch einen Taster betätigt wird. Sobald die grüne Kathodenstrahlentladung auftritt, ist die Verbrennung beendet. Die Reinigung nimmt etwa $^1/_4$ Stunde in Anspruch.

Inzwischen ist die an die Ausfrierspirale sich anschliessende Glasapparatur weiter vollständig evakuiert worden. Nunmehr sperrt man die Hochvakuumleitung durch das ganz rechts befindliche Ventil 3 ab und öffnet das Ventil 2, wodurch die Emanation auf das grosse Volumen der Kugel verteilt wird. Das Verteilungsverhältnis beträgt etwa 1 : 20. Hat sich das Verteilungsgleichgewicht eingestellt, so schliesst man das Ventil 2 und drückt die Emanation durch Öffnen des Hahnes 4 gegen die Atmosphäre (wobei das *Hg* der Vorratskugel die Ausdehnungskugel erfüllt) in eine in geeigneter Weise vorbereitete

---

[1]) R. Livingstone, loc. cit. L. Wertenstein, Phil. Mag. (7) **5**, 1017. 1928. **6**, 17. 1928.

Kapillare. Diese wird nunmehr direkt abgeschmolzen; falls notwendig kann durch Ausfrieren der Emanation das Volumen der Emanation und damit die Dimensionen der Kapillare noch weiter vermindert werden.

Auf dem geschilderten Wege gelingt es auch ohne Kondensation und ohne besondere Schwierigkeiten, die Emanation soweit zu reinigen, dass sich ihr Volumen unter Normalbedingungen zu dem der noch vorhandenen Verunreinigungen verhält wie 1 : 4 bis 1 : 5. Die Ausbeute beträgt 80 bis 82 % der vorhandenen Gleichgewichtsmenge. Bei gleichzeitiger Kühlung mit flüssiger Luft konnten etwa 300 Millicurie Emanation in einer Kapillare von 0·2 mm Durchmesser und 10 mm Länge, d. h. in einem Volumen von etwa 0·3 mm^3 untergebracht werden. Die Hauptmenge der noch vorhandenen verunreinigenden Gase besteht aus permanenten Gasen, die bei der Erhitzung des *CuO* in Freiheit gesetzt werden. Kommt es auf allerhöchste Reinheit der Emanation an, so kann man nach der Verbrennung der organischen Verunreinigungen die Emanation nochmals in der Spirale ausfrieren und durch Öffnen des Ventils 3 die noch vorhandenen permanenten Gasreste abpumpen. Jedoch ist darauf hinzuweisen, dass hierbei einige Verluste an Emanation nicht ganz zu vermeiden sind. Für die meisten Zwecke ist indessen das beschriebene einfache Verfahren völlig ausreichend. Die Operation vom Beginn des Pumpens bis zum Abschmelzen der Kapillaren nimmt etwa 2 Stunden in Anspruch.

Häufig tritt in der modernen Atomphysik, z. B. bei Atomzertrümmerungsversuchen, die Aufgabe auf, grössere Mengen Emanation in Glasröhrchen unterzubringen, deren Wandung für α-Strahlen noch durchlässig ist, d. h. in Kapillaren von einer Wandstärke von 10 μ und weniger.

Da die Herstellung solcher Kapillaren von gleichmässiger Stärke nicht ganz einfach ist, soll zum Schluss noch ein kleiner Apparat beschrieben werden, der die Herstellung dieser Kapillaren sicher und ohne Schwierigkeiten ermöglicht. Der Apparat wurde nach einer Anregung von Herrn Dr. Kirsch in Wien konstruiert, dem ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

Das Prinzip der Herstellung solcher Kapillaren besteht darin, dass man eine normale Kapillare in einem geeigneten elektrischen Ofen in vertikaler Lage bis zum Erweichungspunkt des Glases erhitzt, wobei sie sich unter ihrem eigenen Gewicht allmählich verlängert. Durch gleichzeitiges Einblasen von Luft in die an ihrem

unteren Ende zugeschmolzene Kapillare wird dafür Sorge getragen, dass keine Querschnittsverminderung an der erweichten Stelle eintritt. Der so zu erzielenden Verminderung der Wandstärke ist nur durch die Forderungen der mechanischen Widerstandsfähigkeit eine Grenze gesetzt.

Die Fig. 2 lässt ohne weiteres die Konstruktion des Ofens und die nähere Anordnung erkennen. Die Glaskapillare von dem gewünschten Durchmesser wird zunächst freihändig aus dünnwandigem sogenannten Thermometerglas hergestellt. Danach wird sie mit Hilfe des gezeichneten Zentriertisches zentrisch in dem elektrischen Ofen justiert. Die Heizspirale besteht aus 0·2 mm Platindraht, der auf drei im Dreieck zueinander stehenden und mit Rillen versehenen Steatitstäben aufgewickelt ist. Die Windungen weisen einen Abstand von etwa 2 mm auf, so dass man mit Hilfe einer vor dem Ofen angebrachten Lupe zwischen ihnen hindurch die Veränderungen an der Kapillare verfolgen kann. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, das Ende der Kapillare zu einem Haken umzubiegen und mit einem Gewicht von etwa 0·3 g zu belasten. Den Grad der Verlängerung der Kapillare beobachtet man an einem an der Unterseite des Ofens angebrachten kalibrierten Rohr. Die Geschwindigkeit der Verlängerung, die nicht zu gross sein darf, reguliert man mit Hilfe eines geeigneten Vorschaltwiderstandes. Bei Beginn der Erweichung des Glases wird unter gleichzeitiger Beobachtung durch die Lupe durch das erweiterte Ende der Röhre Luft eingeblasen, um ein Zusammenfallen der Kapillare zu verhindern und den ursprünglichen Durchmesser zu erhalten.

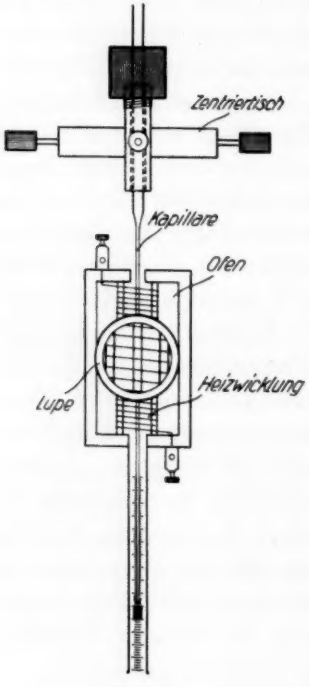


Fig. 2.

Mit dem erweiterten Ende kann die so vorbereitete α-Kapillare an einen Normalschliff angeblasen werden, der auf den in der Fig. 1 gezeichneten Normal-Kernschliff passt. Die Füllung der Kapillare mit Emanation erfolgt dann in der oben beschriebenen Weise. Die

Länge des für α-Strahlen durchlässigen Teiles der Kapillare richtet sich nach den Dimensionen des Ofens und beträgt bei 70 mm Ofenlänge etwa 10 bis 15 mm.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine einfache Apparatur zur Reinigung und Konzentrierung von Radiumemanation beschrieben, die als Emanationsquelle keine Radiumsalzlösungen, sondern hochemanierende Trockenpräparate verwendet.

2. Es wird ein elektrischer Ofen beschrieben zur Herstellung von Glaskapillaren von 10 μ Wandstärke und darunter, die mit Emanation gefüllt werden können und für α-Strahlen durchlässig sind.

Beitrag zur potentiometrischen Silber-Halogentitration mit indifferenten Elektroden.

Von

W. Böttger und **B.-M. Schall.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 6. 33.)

Die Untersuchung gilt der Frage, worauf es zurückzuführen ist, dass bei der potentiometrischen Titration von Chlorid mit Silbernitrat auch indifferente Elektroden wie *Pt*, *Pd*, *Au*, *Hg*, *C* auf einen Überschuss von Silbernitrat ansprechen.

Von E. MÜLLER[1]) ist vor einigen Jahren die interessante Beobachtung gemacht worden, dass bei der potentiometrischen Titration von Chlorid mit Silbernitrat der Endpunkt nicht nur mit einer Silberelektrode erkannt werden kann, sondern auch mit anderen Metallelektroden wie Quecksilber, Gold, Palladium oder Platin bzw. mit einer Kohleelektrode. Da diese Elektroden mit den an der Reaktion beteiligten Ionen (*Cl*, *Ag*) nicht direkt in Wechselwirkung treten, ist die Frage aufzuwerfen, wie man sich das Ansprechen der verschiedenen Elektroden auf die stattfindenden Konzentrationsänderungen vorzustellen hat. Von E. MÜLLER ist die Auffassung vertreten worden, dass man es hier möglicherweise mit einer Elektrode zu tun habe, die wie bei oxydimetrischen Titrationen auf das Konzentrationsverhältnis der Ionen zweier Wertigkeitsstufen eines Metalls anspricht. In diesem Falle wäre es das Verhältnis der Konzentrationen von den Ionen $Ag^{\cdot}$ und $Ag_2^{\cdot}$, das beim Auftreten eines Überschusses von Silbernitrat eine starke Änderung erfährt. Wegen der näheren Einzelheiten muss auf die oben genannten Literaturstellen verwiesen werden.

Nach KOLTHOFF und FURMAN[2]) ist die Wirkungsweise der Elektroden wahrscheinlich auf die Ausbildung einer dünnen Schicht von Silber zurückzuführen. Dass dieser Umstand bei einer Quecksilberelektrode in Betracht kommt, ist ohne weiteres einleuchtend, weil

---

[1]) E. MÜLLER, Z. Elektrochem. **30**, 420. 1924 und Elektrometrische Massanalyse, 5. Aufl., S. 94. Vgl. auch E. THAMERUS, Diss., Dresden 1925. Die Anwendung unangreifbarer Indicatorelektroden zur elektrometrischen Bestimmung der Anionen schwer löslicher Silbersalze. [2]) I. M. KOLTHOFF und N. H. FURMAN, Potentiometric Titrations, 2. Aufl., S. 173.

Quecksilber bekanntlich sehr rasch mit Silbernitrat unter Abscheidung von Silber reagiert.

Um zur Klärung dieser Frage beizutragen, sind von B.-M. SCHALL die im folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt worden. Wir sind zu dieser Arbeit auch durch den Umstand bewogen worden, dass sich bei einer von Frl. A. SCHÖN ausgeführten Arbeit über Titrationen mit Differenzindicatorelektroden gezeigt hat, dass ganz offenbar eine vorhandene oder auf chemischem Wege hervorgerufene Gasbeladung einer indifferenten Elektrode einen beträchtlichen Einfluss auf ihr elektromotorisches Verhalten hat.

Es sind deshalb zur Ergänzung der Feststellungen, die in der Dissertation von THAMERUS zusammengestellt sind, Versuche ausgeführt worden:

1. über das Abklingen einer anfänglich bestehenden Potentialdifferenz zwischen zwei in Frage kommenden Metallen (wie *Ag—Pt* oder *Ag—Au*), wenn eine solche Kombination in 0·1 norm. Silbernitrat- oder Kaliumchloridlösung gebracht wird,

2. über das Verhalten einer *Pt*- bzw. *Au*-Elektrode bei der Verwendung zur Titration von $AgNO_3$ mit KCl in Verbindung mit einer Mercurosulfatelektrode, also bei der Umkehrung der Arbeitsweise, die von E. MÜLLER und E. THAMERUS befolgt worden ist,

3. über das Ansprechen einer in eine KNO_3-Lösung tauchenden *Au*- bzw. *Pt*-Elektrode auf einen kleinen Zusatz von $AgNO_3$-Lösung.

Und zwar ist bei diesen Versuchen besonders darauf geachtet worden, welchen Einfluss es hat, wenn die Elektroden in bestimmter Weise vorbehandelt werden.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse sind noch zu unvollständig, als dass bereits jetzt mit Sicherheit gesagt werden könnte, in welcher Weise die Wirkungsweise der Elektroden zu verstehen ist. Wir beschränken uns deshalb hier darauf, eine kurze Beschreibung unserer unter den oben dargelegten Gesichtspunkten ausgeführten Versuche und eine Übersicht über die dabei erzielten Ergebnisse zu geben.

1. Entladungsmessungen.

a) Versuche mit Platin.

Wurde ein *Pt*-Draht, der mit heisser HNO_3 behandelt und geglüht worden war, und ein gleich grosser, versilberter Draht oder ein in gleicher Weise vorbehandeltes *Pt*-Blech und ein entsprechendes *Ag*-Blech in einer Entfernung von 3 cm in 0·1 norm. $AgNO_3$-Lösung

getaucht und über einem Galvanometer (ein Skalenteil $= 9 \cdot 10^{-7}$ A) geschlossen, so war das *Ag* stets negativ und das *Pt* positiv. Die Anfangsstromstärke zeigte für den *Pt*-Draht einen geringeren Wert als für ein *Pt*-Blech, nämlich $1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ A gegenüber $2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ A. Für beide Formen war die Dauer des Stromflusses 3 Minuten. — Anodische Polarisation der *Pt*-Elektroden bewirkte, wie zu erwarten, keine Änderung im Vorzeichen. Auch in der Grösse und Dauer des Stromflusses trat keine Veränderung auf, lediglich die Anfangsstromstärke des Elementes aus *Ag*- und *Pt*-Draht war etwas grösser: $2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ A. — Merkwürdigerweise zeigten beide *Pt*-Elektroden nach kathodischer Polarisation positives Vorzeichen. Die Wasserstoffkonzentration ist offenbar so gering, dass die elektromotorische Wirksamkeit des Silbers doch überwiegt. Die Dauer des Stromes war jedoch kleiner geworden, für das Blech betrug sie 2 Minuten, für den Draht 50 Sekunden.

Bei den vorausgegangenen Versuchen mit nicht polarisierten Elektroden kann der stromliefernde Vorgang in der Entladung von Silberionen an der *Pt*-Elektrode bestehen. Um dieses Moment auszuschalten, sind entsprechende Versuche mit 0·1 norm. *KCl*-Lösung (an Stelle der $AgNO_3$-Lösung) ausgeführt worden.

Die mit heisser Salpetersäure behandelten und geglühten Elektroden zeigten eine etwas grössere Stromstärke und einen weitaus grösseren Stromfluss. Im Falle der Kombination *Ag*—*Pt*-Blech wurde nach 6 Stunden noch $0{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ A gemessen. Das Element *Ag*- und *Pt*-Draht weist ein schnelleres Abklingen auf als das Element mit grossen (Blech)Elektroden. Nach 5 Minuten zeigte letzteres Element noch eine Stromstärke von $0{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ A gegenüber $0{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ des Systems mit Drahtelektroden. Das *Pt* bildet auch hier wieder den positiven Pol. — Wird die *Pt*-Elektrode anodisch polarisiert, so ist in beiden Fällen eine Vergrösserung der Stromstärke und der Dauer des Stromes zu verzeichnen. Das *Pt* ist auch in diesem Falle positiv. — Bei kathodischer Polarisation des *Pt*-Drahtes oder Bleches fällt auch in *KCl*-Lösung die Stromstärke schneller ab als bei annähernd gleicher Anfangsstromstärke. Das Platin ist auch hier positiver Pol des Elementes.

Die Systeme *Ag*—$AgNO_3$—*Pt* und *Ag*—*KCl*—*Pt* unterscheiden sich also hauptsächlich in der weitaus grösseren Dauer des Stromflusses bei letzterem.

Tritt an Stelle des glatten *Pt*-Bleches ein platiniertes, so ist mit $AgNO_3$ als Elektrolyten der Stromfluss von längerer Dauer, nicht aber mit *KCl* als Elektrolyten.

Im Verlauf weiterer Messungen konnte in manchen Fällen ein Wechsel in der Funktion des *Pt* festgestellt werden. Wurde z. B. der Stromabfall eines *Ag*- und *Pt*-Bleches in 0·1 norm. $AgNO_3$-Lösung verfolgt, nachdem diese Kombination vorher zu dem gleichen Zwecke in *KCl*-Lösung verwendet und die Elektroden nur mit H_2O abgespült und getrocknet worden waren, so war das *Pt* negativer Pol. Eine Regelmässigkeit in dieser Beziehung liess sich jedoch nicht auffinden.

b) Versuche mit Gold.

Ein Silberdraht und ein *Au*-Blechstreifen (von 1 mm Breite und 0·3 mm Dicke) wurde nach Schmirgeln und Entfetten in 0·1 norm. $AgNO_3$-Lösung getaucht und eine Anfangsstromstärke von $2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ A beobachtet. Die *Ag*-Elektrode bildete den Minuspol des Elementes und sah nach dem Herausheben aus der Flüssigkeit deutlich angegriffen aus. Werden die Elektroden nach der Entladung für 30 Sekunden aus der Silbernitratlösung genommen, so erhält man nach dem Wiedereintauchen einen wenn auch kleineren und weniger anhaltenden Stromfluss.

Wird die *Au*-Elektrode mit heisser HNO_3 behandelt, um eventuell abgeschiedene Spuren von *Ag* aufzulösen, so ist der nunmehr entstehende Stromfluss zwar von gleicher Stärke wie vorher, aber von kürzerer Dauer, und zwar beträgt er 2 Minuten gegenüber 3 Minuten. Wurde die Elektrode nun geglüht, so klingt der Stromfluss innerhalb von 30 Sekunden ab. Eine Regeneration des Elementes nur durch kurzes Herausheben tritt dann nicht mehr ein. Dies steht im Gegensatz zu der Feststellung beim Platin. Dabei beobachtet man nach dem Kochen mit HNO_3 und Glühen eine dem Sinne nach gleiche, wenn auch schwächere Wirkung wie bei anodischer Polarisation. Wäre dies auch beim Gold der Fall, so hätte dies den Stromfluss verlängern müssen. Das Gold ist auch in diesem Falle der positive Pol des Elementes.

Werden die beiden Metalldrähte *Ag* und *Au* in 0·1 norm. *KCl*-Lösung getaucht, so ist die dabei gemessene Stormstärke und Dauer des Stromes im Gegensatz zu dem Paare *Ag—Pt* von ungefähr gleicher Grösse wie im Falle der $AgNO_3$-Lösung.

2. Titrationen.

Soweit uns bekannt, sind von E. Müller[1]) und E. Thamerus[2]) nur Titrationen von Chloriden mit $AgNO_3$ ausgeführt worden. Wenn die Annahme von Kolthoff und Furman (die übrigens auch bereits

[1]) E. Müller, Z. Elektrochem. **30**, 420. 1924. [2]) E. Thamerus, loc. cit.

von E. Müller und E. Thamerus erörtert wird) zutreffen sollte, dass das Ansprechen einer *Pt*- bzw. *Au*-Elektrode auf einen Überschuss von $AgNO_3$ auf der Ausbildung einer dünnen Schicht von *Ag* beruht (so dass es sich eigentlich um eine *Ag*-Elektrode handeln würde), wäre zu erwarten, dass durch die umgekehrte Titration (von $AgNO_3$ mit KCl) das Verhalten der *Ag*-Elektrode noch ausgesprochener sein würde. Es würde dabei nicht allein auf die Grösse des Sprunges im Äquivalenzpunkt ankommen, vielmehr würde auch aus der Lage der Potentiale ein Anhaltspunkt über den Charakter der Elektrode gewonnen werden können. Zuvor wurden Titrationen in der von E. Müller und E. Thamerus befolgten Weise ausgeführt, um festzustellen, wie weit die Übereinstimmung mit den Befunden obiger Verfasser bei der von uns befolgten Arbeitsweise geht.

Zu den Messungen wurde an Stelle einer Brückenschaltung ein Röhrenpotentiometer benutzt, wobei die Potentiale an einem empfindlichen Millivoltmeter abgelesen wurden. Die Apparatur wurde so geeicht, dass ein Skalenteil 8·3 mVolt anzeigte, so dass ein Millivolt *g* mit Sicherheit geschätzt werden konnte. Als Vergleichselektrode kam eine *n*-Mercurosulfatelektrode zur Verwendung, im Stromschlüssel war gesättigte Kaliumsulfatlösung.

Titration von KCl mit $AgNO_3$.

a) Mit *Pt*-Elektroden.

Als erstes wurde eine Titration mit einem *Pt*-Draht von 1·49 cm² wirksamer Oberfläche als Indicatorelektrode ausgeführt, die einer verschiedenen Vorbehandlung unterworfen worden war. Die dabei erhaltenen Sprünge waren zwar nicht sehr gross, aber scharf und erschienen an der richtigen Stelle.

Ein versilberter *Pt*-Draht zeigte, wie nicht anders zu erwarten, die für *Ag* charakteristische, negativste Potentiallage[1]) (siehe Fig. 1). Für einen nicht vorbehandelten *Pt*-Draht liegt dieselbe etwas positiver, aber nicht sehr ausgesprochen. Dies ist dagegen mehr der Fall, wenn der Draht vorher mit HNO_3 behandelt, abgespült und dann geglüht worden ist. Allerdings weisen hierbei die Potentiallagen bei gleicher Vorbehandlung Schwankungen auf. — Ein kathodisch polarisierter *Pt*-Draht (in 2 norm. Schwefelsäure bei 10 bis 20 mA und 30 Minuten Dauer) ergibt eine ähnliche Potentiallage wie ein nicht vorbehandelter, zeigt also keinen ausgesprochenen Effekt. — Wird da-

[1]) In dieser wie in der folgenden Figur bedeutet *U* das Umschlagsvolumen.

gegen die Elektrode anodisch polarisiert (unter denselben Bedingungen wie bei der kathodischen Polarisation), so ist ein Sprung überhaupt nicht mehr nachzuweisen und die Potentiallage ist selbstverständlich weitaus positiver geworden, wie aus Tabelle 1 und Fig. 1 ersichtlich ist. Dies ist an sich verständlich, da die Elektrode nunmehr als Sauerstoffelektrode fungiert und nur auf die Veränderungen der OH'-Ionenkonzentration ansprechen dürfte.

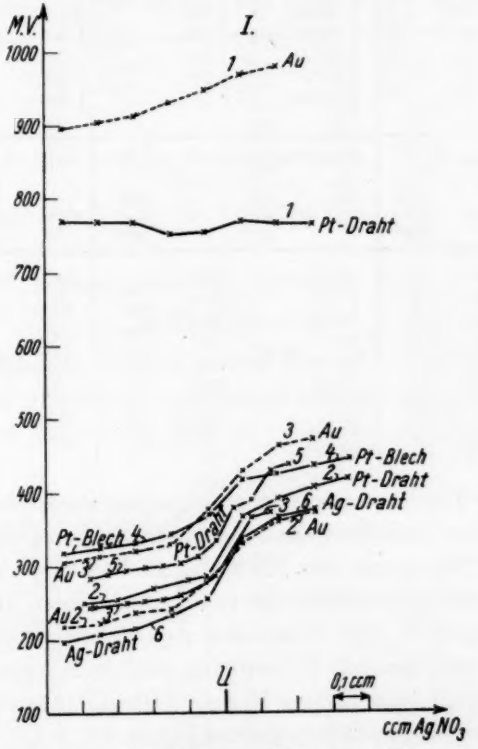


Fig. 1. Titration von KCl mit $AgNO_3$.
1 = anodisch polarisiert. *2* = kathodisch polarisiert. *3* = unvorbehandelt. *4* = *Pt*-Blech. *5* = *Pt*-Draht mit HNO_3 behandelt und geglüht. *6* = *Ag*-Draht.

Auch E. THAMERUS findet, dass die mit einem *Ag*-Draht gemessenen Potentiale negativer liegen als bei einem *Pt*-Draht oder -Netz. Zwischen einem mit heisser Salpetersäure behandelten und geglühten *Pt*-Draht und einem auf die gleiche Weise behandelten *Pt*-Blech von 2 cm² einseitiger Oberfläche besteht kein ausgesprochener Unterschied.

Tabelle 1.

Kathodisch polarisiert			Versilbert			Anodisch polarisiert		
cm³ $AgNO_3$	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^2}$	cm³ $AgNO_3$	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^2}$	cm³ $AgNO_3$	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^2}$
19·50	246	50	26·00	193	30	19·50	769	0
19·60	251	50	26·10	196	120	19·60	769	0
19·70	256	140	26·20	208	60	19·70	769	0
19·80	270	90	26·30	214	210	19·80	769	150
19·95 (20·04)	284	**840**	26·40	235	210	19·90	754	20
20·05	368	260	26·50 (26·57)	256	**820**	20·00	756	150
20·15	394	170	26·60	338	300	20·10 (20·04)	771	30
20·25	411	120	26·70	368	120	20·20	768	10
20·35	423		26·80	380		20·30	769	

Nicht vorbehandelt			Mit HNO_3 gekocht, geglüht			*Pt*-Blech, gekocht, geglüht		
cm³ $AgNO_3$	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^3}$	cm³ $AgNO_3$	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^3}$	cm³ $AgNO_3$	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^3}$
29·50	250	60	28·80	300	60	19·5	326	50
29·55	253	60	28·85	303	220	19·6	331	120
29·60	256	120	28·90	314	440	19·7	343	300
29·65	262	180	28·95 (28·95)	336	**880**	19·8 (19·85)	373	**460**
29·70	271	360	29·00	380	260	19·9	419	70
29·75 (29·78)	289	**840**	29·05	393	780	20·0	426	130
29·80	331	720	29·10	432	200	20·1	439	100
29·85	367	180	29·15	442	380	20·2	449	
29·90	376		29·20	461				

Zu obiger Tabelle und zu den folgenden ist zu sagen: die unter Pot. angeführten auf die *n*-Kalomelelektrode bezogenen Werte sind abgeleitet aus Messungen der EMK der *Pt*-Elektrode kombiniert mit der *n*-Mercurosulfatelektrode; sie geben Aufschluss über die Potentialveränderungen in der Nähe des Äquivalenzpunktes. Die Sollwerte für die cm³-Mengen Silbernitrat sind in Klammern beigefügt. Es sind absichtlich verschiedene Mengen Silbernitrat vorgelegt worden, um jede Voreingenommenheit auszuschalten.

b) Titration mit der *Au*-Elektrode.

Die Titration mit einer anodisch polarisierten Goldelektrode (Blechstreifen von 1 mm Breite und 0·3 mm Dicke) zeigt eine noch etwas positivere Potentiallage als *Pt* (siehe Tabelle 2 und Fig. 1). Die Bildung von Goldoxyd auf der Elektrode ist auch deutlich sichtbar. Es ist zwar eine Andeutung eines Sprunges in der Gegend des Endpunktes erkennbar; der Sprung ist aber für die Festlegung des Endpunktes nicht ausreichend. — Nach kathodischer Polarisation

zeigt *Au* die negativste Potentiallage, und zwar die eines versilberten *Pt*-Drahtes. Das nicht vorbehandelte Gold weist eine ähnliche Potentiallage auf, wie ein mit HNO_3 behandelter und geglühter *Pt*-Draht, ist also etwas positiver.

Tabelle 2.

Nicht vorbehandelt			Kathodisch polarisiert			Anodisch polarisiert		
cm³ $AgNO_3$	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^3}$	cm³ $AgNO_3$	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^3}$	cm³ $AgNO_3$	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^3}$
19·3	303		19·3	211		19·3	899	
		30			70			50
19·4	306		19·4	218		19·4	894	
		80			50			20
19·5	314		19·5	223		19·5	896	
		50			140			100
19·6	319		19·6	237		19·6	906	
		120			60			70
19·7	331		19·7	243		19·7	913	
		430			430			180
19·8	374		19·8	286		19·8	931	
		570			450			180
19·9 (19·85)	431		19·9 (19·85)	331		19·9 (1995)	949	
		350			350			200
20·0	466		20·0	366		20·0	969	
		100			80			120
20·1	476		20·1	374		20·1	981	

Titrationen von $AgNO_3$ mit KCl.

a) *Pt*-Elektrode.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Zahlenwerte der Potentiale eingetragen, die für einen verschieden vorbehandelten *Pt*-Draht festgestellt wurden (siehe auch Fig. 2).

Tabelle 3.

Pt-Draht ausgekocht mit HNO_3			Kathodisch polarisiert		Anodisch polarisiert			Versilbert		
cm³ KCl	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^3}$	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^3}$	cm³ KCl	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^3}$	cm³ KCl	Pot.	$\frac{\Delta E}{\Delta \text{cm}^3}$
14·7	514		396		12·0	531		15·2	479	
		80		120			0			180
14·8	506		384		12·1	531		15·3	461	
		100		120			120			100
14·9	496		372		12·2	519		15·4	451	
		170		320			30			1250
15·0	479		340		12·3	516		15·5	326	
15·1 (15·05)	424	**550**	223	**1170**	12·4 (12·30	487	**290**	15·6 (15·56)	199	**1270**
		80		370			0			390
15·2	416		186		12·5	487		15·7	160	
		30		210			0			20
15·3	413		165		12·6	487		15·8	158	
		0		80						
15·4	413		157							

Von einer eingehenderen Diskussion der erhaltenen Kurven muss wegen Raummangels abgesehen werden.

Es zeigt sich also, dass der kathodisch polarisierte (siehe auch weiter unten) und der versilberte *Pt*-Draht wiederum die negativste Potentiallage besitzen; die Sprünge sind steil und hoch und ergeben richtige Endwerte. Behandlung mit Salpetersäure ver-

schiebt die Potentiallage nach positiveren Werten. Noch mehr ist dies bei anodischer Polarisation der Fall. Da am *Pt*-Draht nur 10 Minuten lang Sauerstoff entwickelt wurde, bei der umgekehrten Titration dagegen 45 Minuten lang, so ist die verhältnismässig negative Lage verständlich (siehe auch hierzu Fig. 2).

Um die Aussicht auf Ausbildung einer Silberschicht zu steigern und damit die Möglichkeit zu bieten, das *Ag* analytisch nachzuweisen, war der *Pt*-Draht in 2 norm. H_2SO_4 bei 2 bis 3 mA 15 Minuten kathodisch polarisiert worden. Nach der Titration wurde die mit *AgCl* bedeckte Elektrode stark mit Wasser abgespritzt. Dabei blieb eine dünne Schicht von *AgCl* am *Pt* haften. Wurde nun diese Schicht mit verdünntem Ammoniak entfernt, der Draht nach Abspülen mit verdünnter HNO_3 gekocht, um das etwa vorhandene *Ag* zu lösen und die Lösung mikrochemisch auf *Ag* geprüft, so konnte ein positives Ergebnis nicht erzielt werden. Es ist hier jedoch zu bedenken, dass Silber bei der Vorbehandlung mit Ammoniak gelöst worden sein könnte und sich so dem Nachweis entzogen hätte. Um hierfür Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde ein versilbertes *Pt*-Blech mehrere Stunden in 2 norm. Ammoniak eingetaucht, dann mit Wasser abgespült, wieder getrocknet und gewogen — keine Gewichtsabnahme. Das Silber zeigte eine bräunliche Farbe und war schwammig geworden, so dass man es mit dem Finger abwischen konnte.

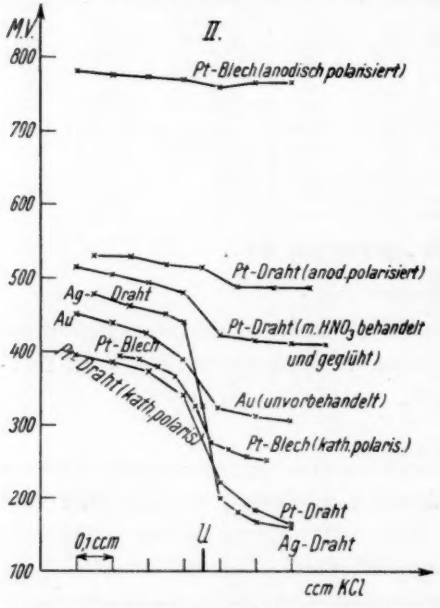


Fig. 2. Titration von 0·1 norm. $AgNO_3$ mit 0·1 norm. *KCl*.

Es findet also unverkennbar eine Wirkung des Ammoniaks auf das *Ag* statt, und da die *Ag*-Menge, die der *Pt*-Elektrode den Charakter der *Ag*-Elektrode erteilen würde, weit unter der Grenze der Wägbarkeit liegt, kann der obige Befund nicht als Beweis gegen die Abscheidung von *Ag* angesprochen werden.

Anschliessend wurde ein glattes *Pt*-Blech von 2 cm^2 einseitiger Oberfläche den verschiedenen Vorbehandlungen ausgesetzt. Auch hier liess sich feststellen, dass ein kathodisch polarisiertes, ein versilbertes *Pt*- oder ein Silber-Blech von gleicher Grösse annähernd gleiche Potentiallage aufweisen. Im Gegensatz zum *Pt*-Draht ist kein grosser Unterschied in der Potentiallage festzustellen. Dieselben sind ungefähr alle gleich, auch wenn die Elektrode geglüht oder mit heisser HNO_3 behandelt und dann geglüht wurde oder ein platiniertes *Pt*-Blech entweder feucht, trocken oder geglüht verwendet wurde. Nur weist ein anodisch polarisiertes Platinblech, wie schon immer, sehr hohe positive Potentiale auf und spricht auf die Veränderungen der *Ag*-Ionenkonzentration überhaupt nicht an (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4.

cm^3 *KCl*	*Ag*-Blech	*Pt*-Blech platiniert trocken	*Pt*-Blech platiniert feucht	*Pt*-Blech platiniert geglüht	*Pt*-Blech glatt geglüht	*Pt*-Blech kathodisch polarisiert
	Potentiale in Millivolt					
	$\frac{\Delta E}{\Delta cm^3}$	$\frac{\Delta E}{\Delta cm^3}$	$\frac{\Delta E}{\Delta cm^3}$	$\frac{\Delta E}{\Delta cm^3}$	$\frac{\Delta E}{\Delta cm^3}$	$\frac{\Delta E}{\Delta cm^3}$
15·30	—	397	391	406	398	393
	385	20	80	160	60	80
15·35		396	387	398	395	389
	373	100	80	80	100	220
15·40		391	383	394	385	378
	362	360	80	160	160	260
15·45		372	379	386	277	365
	323	560	260	260	420	740
15·50		344	366	373	356	328
	240	**1920**	500	**1080**	480	**980**
15·55 (15·56)		298	341	319	332	279
	220	320	**1580**	720	**1100**	200
15·60		282	262	283	277	269
	208	360	360	280	180	240
15·65		265	244	269	268	257
	199	260	260	240	240	100
15·70		252	231	257	256	252

cm^3 *KCl*	Versilbertes *Pt*-Blech	Anodisch polarisiert
	Potentiale in Millivolt	
	$\frac{\Delta E}{\Delta cm^3}$	$\frac{\Delta E}{\Delta cm^3}$
19·6	391	781
	70	20
19·7	384	779
	60	40
19·8	378	775
	120	60
19·9	366	769
	350	70
20·0	331	762
	700	70
20·1 (20·04)	261	769
	240	0
20·2	237	769
	170	
20·3	220	
	120	
20·4	208	

b) *Au*-Elektrode.

Die Potentiallage eines unvorbehandelten Goldblechstreifens liegt positiver als die eines versilberten *Pt*-Drahtes (siehe Fig. 2).

3. Einzelpotentialmessungen bei Zusatz geringer Mengen $AgNO_3$.

Um eine Vorstellung vom Ansprechen der benutzten Elektroden auf das Auftreten einer kleinen $AgNO_3$-Konzentration — unabhängig von der Bildung von $AgCl$ — zu gewinnen, sind die folgenden Versuche ausgeführt worden.

Die Elektrode wurde in 0·05 norm. KNO_3-Lösung getaucht, mit der Mercurosulfatelektrode kombiniert und mit Hilfe eines Glasrührers wurde mässig gerührt. Nach Einstellen eines konstanten Potentials wurde ein Tropfen einer 0·1 norm. $AgNO_3$-Lösung zugegeben, gemessen und weiter tropfenweise 1 cm^3 der Silberlösung.

Die Messungen ergaben, dass ein nicht vorbehandelter *Pt*-Draht nach Abspülen nur mit destilliertem Wasser sofort ein festes Potential aufweist, welches am negativsten liegt. Wird derselbe Draht mit heisser HNO_3 behandelt, abgespült und dann geglüht, so liegt sein Potential positiver; innerhalb von 3 Minuten fällt es etwas ab und bleibt dann konstant. — Wird der *Pt*-Draht abgeschreckt und entweder feucht oder lufttrocken benutzt, so sind die Anfangspotentiale weitaus positiver; nach 3 Minuten aber sinken sie etwa auf das Potential einer geglühten Elektrode. Auf Zusatz eines Tropfens der $AgNO_3$-Lösung steigt das Potential stark an und erreicht in allen Fällen annähernd dasselbe Potential, um dann bei weiterem Zusatz von $AgNO_3$ gleichförmig auf positivere Werte anzusteigen. Die Sauerstoffbeladung kommt also in den Anfangspotentialen deutlich zur Geltung (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5.

cm^3 $AgNO_3$	Zeit in Min.	Nicht vorbehandelt		Mit HNO_3 gekocht und geglüht	Abgeschreckt	
		Pt-Draht	*Ag*-Draht		feucht	trocken
		Pot. mV		mV	mV	mV
—	—	239	231	274	356	319
—	3	—	—	256	289	298
0·05		339	343	354	346	346
0·1		356	360	369	356	356

Weitaus deutlicher zeigte ein *Pt*-Blech die Art seiner Vorbehandlung durch die Lage der Anfangspotentiale an. Auch hier wiederum

weist die nicht vorbehandelte Elektrode das negativste Potential auf (vgl. hierzu das Potential des *Ag*-Bleches in Tabelle 6). Beim Sieden mit HNO_3 und Glühen nimmt das Platin am meisten Sauerstoff auf (positivste Lage); ein geglühtes und durch sofortiges Eintauchen in Wasser abgeschrecktes *Pt*-Blech ist weniger positiv. Ebenso verhält sich eine Elektrode, die mit HNO_3 ausgekocht und dann abgeschreckt wurde (siehe Tabelle 6).

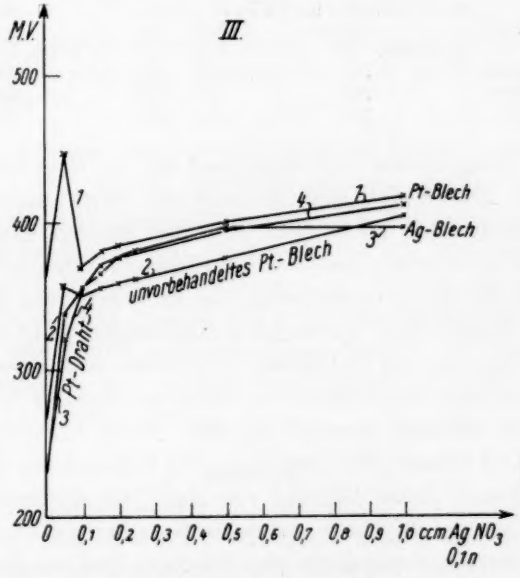


Fig. 3. *1* = *Pt*-Blech mit heisser HNO_3 behandelt und geglüht. *2* = *Pt*-Blech unvorbehandelt. *3* = *Ag*-Blech. *4* = *Pt*-Draht unvorbehandelt.

Auffällig ist im vorliegenden Fall die Ausbildung eines Maximums am glatten *Pt*-Blech bei Zusatz von $AgNO_3$ (siehe Fig. 3). Dies dürfte mit der Gasbeladung zusammenhängen, da dieses Verhalten bei der Elektrode mit positivster Potentiallage auch am stärksten auftritt.

Die gleiche Wirkung wie durch Kochen mit HNO_3 oder durch Glühen kann durch kurzes Eintauchen in Chromschwefelsäure herbeigeführt werden. So zeigte eine Goldelektrode nach der Behandlung mit Chromschwefelsäure ein Anfangspotential von 301 mVolt gegenüber 290 mVolt der nicht vorbehandelten *Au*-Elektrode. Bei Zusatz von 0·05 cm³ Silbernitratlösung steigen die Potentiale auf 351 bzw. 436 mVolt an. Das unvorbehandelte Gold hat also auch hier ein positiveres Potential als das nicht vorbehandelte *Pt*.

Tabelle 6.

cm_3 $AgNO_3$	*Ag*-Blech	*Pt*-Blech nicht vorbehandelt	*Pt*-Blech mit HNO_3 gekocht u. geglüht	Platiniertes Blech	Abgeschreckt mit HNO_3 gekocht	Abgeschreckt ohne Behandlung
		Potentiale in Millivolt				
—	234	269	364	275	291	356
—	—	n. 30 Sek. 256	n. 11 Min. 351	—	—	n. 6 Min 289
0·05	339	356	444	368	368	381
—	—	„ 5 Min. 331	„ 6 „ 356	—	n. 5 Min. 318	„ 2 „ 356
0·1	356	351	371	379	353	369
0·15	366	361	381	383	356	380
0·2	376	369	384	390	371	386

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, dass eine endgültige Entscheidung hinsichtlich der Deutung der Wirkungsweise der indifferenten Elektroden noch nicht getroffen werden kann. Die vorliegenden Beobachtungen stehen in Einklang mit der Auffassung, dass der Ausgleich der Potentialdifferenz, die zwischen zwei in die gleiche Lösung von Silbernitrat tauchenden Elektroden (wie *Ag—Pt* bzw. *Ag—Au*) besteht, auf der Entladung von Silberionen unter Ausbildung einer minimal dünnen Schicht von Silber (so dass das Silberpotential nicht voll zur Geltung kommt) beruht. Beim Eintauchen in eine Lösung von *KCl* kommt die Entladung von *H*-Ionen (an der Kathode) bzw. von *Cl*-Ionen (unter Bildung von *AgCl*) an der Anode in Frage, oder es geht an der Kathode (adsorbierter oder gelöster) Sauerstoff in Lösung. An einer anodisch polarisierten Platinelektrode ist der letztere Vorgang sogar ausschlaggend.

Auch die im II. und III. Teil mitgeteilten Versuche sprechen — besonders wenn man die Lage der Potentiale in Betracht zieht — dafür, dass das Ansprechen anderer (indifferenter) Elektroden als Silber (bei der Titration von Halogenionen mit Silbernitrat und umgekehrt) wahrscheinlich auf die Ausbildung einer Silberschicht zurückzuführen ist. Allerdings lagert sich darüber der Einfluss einer Vorbehandlung, durch welche der Sauerstoffgehalt in der Elektrode erhöht oder vermindert wird. Der Nachweis einer tatsächlich vorhandenen Silberschicht ist bisher nicht erbracht worden[1]).

[1]) Siehe dazu O. Erbacher, Z. Elektrochem. **38**, 532. 1932. Dort findet sich die Angabe, dass die (im Vergleich mit Silber) unedleren Wismutisotope Thorium *C*, Radium *E* und Polonium aus einer verdünnten *HCl* enthaltenden Lösung durch wasserstoffbeladenes Platin abgeschieden werden.

Optische und thermodynamische Aktivität der Camphersulfosäure in Lösungen von Neutralsalzen[1]).

Von

C. Drucker.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 6. 33.)

Es wurde die Veränderung von optischer Drehung, Aktivität, Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung der Camphersulfosäure in wässeriger Lösung durch Neutralsalze untersucht.

Dass die Drehung eines optisch aktiven Elektrolyten in wässeriger Lösung durch Zusatz von Neutralsalzen verändert wird, ist bereits bekannt[2]). Die nachfolgende Untersuchung wurde an Camphersulfosäure durchgeführt, weil bei dieser starken einbasischen Säure diejenigen komplizierenden Wirkungen der Zusätze ausser Betracht gelassen werden dürfen, welche bei schwachen Elektrolyten von der Veränderung des Dissoziationszustandes verursacht werden, somit Zusammenhänge zwischen optischer und thermodynamischer Aktivität leichter erkannt werden können.

Material.

Die Säure wurde nach der von REYCHLER[3]) gegebenen Vorschrift aus Campher raff. D. A. B. 6 (Kahlbaum) und Schwefelsäure in Eisessiglösung dargestellt, umkristallisiert und im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Sie enthält dann noch genau 1 Mol Kristallwasser, wie sich sowohl durch Analyse wie aus der spezifischen Drehung ergab (vgl. unten S. 415). Abgesehen davon war sie rein und hatte den Smp. 193°.

Die verwendeten Neutralsalze $NaCl$, $NaNO_3$, KCl, KNO_3, KBr, $LiCl$[4]), Na_2SO_4, K_2SO_4, $BaCl_2$[5]), $La(NO_3)_3$ wurden durch Umkristallisieren in ausreichender Reinheit gewonnen und bei Herstellung der Lösungen unter Berücksichtigung ihres Kristallwassergehaltes abgewogen.

Das Wasser war von Kohlendioxyd und Sauerstoff befreit.

---

[1]) Nach der Dissertation von HANS GRUNEWALD (Leipzig 1931): „Wirkung von Neutralsalzen auf Camphersulfosäurelösungen". Dort ausführliche Angaben über Einzelheiten. — Eine kurze Mitteilung der Ergebnisse wurde in der Diskussion der FARADAY-Gesellschaft über optische Drehung gemacht (Trans. Farad. Soc. **26**, 397. 1930). [2]) Vgl. etwa LEISER, Z. anorg. Ch. **119**, 1928. DARMOIS, Trans. Farad. Soc. **26**, 385. 1930. [3]) REYCHLER, Bl. Soc. chim. France **19**, 120. 1898. [4]) Hergestellt aus hochreinem Carbonat durch genaue Neutralisation und über Schwefelsäure getrocknet. [5]) Bei 65° getrocknet und als $BaCl_2 \cdot H_2O$ gewogen.

Messanordnungen.

Zur Messung der Drehung dienten ein LIPPICH-Apparat mit Zentigradteilung und ein anderer, der in Minuten geteilt war. Beide gaben übereinstimmende Resultate. Das 20 cm lange gläserne Polarisationsrohr wurde im Wassermantel konstant auf 20° gehalten. Beobachtet wurde meist in grünem Lichte 540 bis 505 mμ mit dem optischen Schwerpunkt 533·0 mμ. Als Lichtfilter wurden Lösungen von K_2CrO_4 (10%) und $CuCl_2$ (60%) in je 2 cm dicker Schicht verwendet. Einige Messungen wurden bei grünem und gelbem Licht — durch spektrale Zerlegung des Lichtes einer elektrischen Punktlampe hergestellt — im Mikropolarisationsapparat vorgenommen. Der Messfehler ist mit 0·01° anzunehmen.

Die Leitfähigkeit wurde auf etwa 0·1% genau in der üblichen Weise bei 20°, die Gefrierpunktserniedrigungen nach TH. W. RICHARDS[1]) Verfahren mittels BECKMANN-Thermometer auf 0·003° genau bestimmt; dabei wurden die Gleichgewichtskonzentrationen der Säure durch Titration, die der Salze aus dem spez. Gewicht ermittelt.

Die elektromotorischen Kräfte wurden bei 20° teils mit Wasserstoffgaselektroden aus platiniertem Platin bei Atmosphärendruck[2]), teils — bei Gegenwart von Nitraten — mit der Hydrochinon-Chinhydronelektrode (blankes Gold) bestimmt. Als Gegenelektrode diente stets die Normalchlorkaliumkalomelelektrode, als Zwischenflüssigkeit 4·0 norm. KCl-Lösung, bei Gegenwart von $BaCl_2$ statt dieser gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat ($d = 1{\cdot}312$).

Die Spannung der Kalomelelektrode wurde zu ${}_0\varepsilon_h = +284{\cdot}0$ Millivolt angenommen; die Differenz der Hydrochinon-Chinhydronkombination gegen die Normalwasserstoffgaselektrode zu $+616{\cdot}3$ Millivolt.

Der Messfehler beträgt nicht mehr als 0·5 Millivolt; grössere Genauigkeit wurde nicht angestrebt, weil bei den konzentrierten Salzlösungen die Berechnung des Diffusionspotentials mit einem Fehler dieser Grösse behaftet sein kann.

Diese Diffusionspotentiale wurden nach der Formel von HENDERSON berechnet, und zwar, da bis heute ein einwandfreies Verfahren noch nicht vorliegt, mit klassischen Dissoziationsgraden — aus der Leitfähigkeit — und konstanten Ionenbeweglichkeiten (Grenzwerte)[3]).

Ergebnisse.

Die Mittelwerte der Leitfähigkeit der Säure zeigt Tabelle 1. Unter c steht die Konzentration (Mol/Liter), unter $\varkappa$ die spezifische[4]), unter μ die molare Leitfähigkeit. Diese ist — abgesehen von der höchsten Konzentration — innerhalb der Versuchsfehler proportional zu $\sqrt{c}$ und ergibt den Grenzwert $\mu_0 = 352{\cdot}0$ nach

$$\mu_0 = \mu + 135\sqrt{c}.$$

[1]) Vgl. OSTWALD-LUTHER, 5. Aufl., S. 391. [2]) Der Apparat ist in OSTWALD-LUTHER, 5. Aufl. als Fig. 426 abgebildet. [3]) Näheres in der Dissertation. [4]) Nicht korrigiert für Eigenleitfähigkeit des Wassers.

Der hieraus berechnete Quotient $\mu:\mu_0$ steht unter f_λ.

Tabelle 1.

c	$\varkappa \cdot 10^4$	μ	f_λ
0·2	580·0	290·0	0·825
0·1	309·6	309·6	0·880
0·02	66·5	332·5	0·945
0·01	33·9	339·0	0·965
0·002	6·91	345·5	0·980
0·001	3·48	348	0·990
0·0005	0·70	350	0·995

Hiernach findet man die Beweglichkeit des Camphersulfosäureanions bei 20° zu $352-324=28$.

Die Gefrierpunktserniedrigung wurde an der Säure, an Lösungen von *KCl* und von $BaCl_2$ und von Gemischen der Säure mit diesen beiden Salzen gemessen. Zwischen den Konzentrationen $m=0{\cdot}08$ und $m=0{\cdot}11$ Mol/kg Wasser ergab die Säure in neun Einzelversuchen einen nur innerhalb der Versuchsfehler schwankenden Wert der Molardepression $e=\frac{\Delta}{m}=3{\cdot}46$, woraus der osmotische Koeffizient $g=0{\cdot}930$ folgt. Für *KCl* wurde $e=\frac{\Delta}{m}=3{\cdot}26$ in sechs Versuchen zwischen $m=1{\cdot}0$ und $m=1{\cdot}25$ gefunden, für $BaCl_2$ (zwischen $m=0{\cdot}52$ und $m=0{\cdot}58$) in sechs Versuchen $e=\frac{\Delta}{m}=4{\cdot}82$. Diese Zahlen stimmen mit den Werten der Literatur überein.

In den folgenden Tabellen, die die Ergebnisse für die Gemische der Säure mit *KCl* (Tabelle 2 und 3) und mit $BaCl_2$ (Tabelle 4) enthalten, bedeuten: m die Konzentration der Gleichgewichtslösung an

Tabelle 2. Gefrierdepression von *KCl*+Säure.

m	m'	Δ	d'	g
0·1074	1·074	3·920	3·506	1·04
0·1089	1·089	3·980	3·549	1·07
0·1108	1·108	4·060	3·618	1·08
0·1137	1·131	4·140	3·693	1·07
0·1227	1·227	4·520	4·006	1·13[1]
				1·06

[1]) Mit $e=3{\cdot}25$, was nach den in der Dissertation mitgeteilten Ergebnissen an *KCl*-Lösung dieser etwas höheren Konzentration besser entspricht, ergibt sich $d'=3{\cdot}99$ und $g=1{\cdot}08$. Man sieht, dass der Koeffizient der Säure im Gemisch mit dem konzentrierten Salz nur mässig genau gefunden werden kann.

Tabelle 3. Gefrierdepression von KCl+Säure.

m	m'	Δ	d'	g
0·1118	2·237	7·840	7·271	1·38
0·1122	2·244	7·980 (?)	7·239	[1·66]
0·1093	2·184	7·660	7·106	1·39
0·1135	2·270	8·000	7·377	1·49
				1·42

Tabelle 4. Gefrierdepression von $BaCl_2$+Säure.

m	m'	Δ	d'	g
0·1115	0·5577	3·240	2·688	1·34
0·1019	0·5097	2·960	2·457	1·33
0·1058	0·5388	3·040	2·549	1·25
0·1075	0·5375	3·080	2·591	1·23
				1·29

Säure, m' an Salz, beide in Mol/kg Wasser, Δ die gefundene Depression. Von dieser wurden die Werte d' abgezogen, welche als Partialdepressionen des Salzes nach $d' = m' \cdot e$ mit den Werten $e = 3{\cdot}26$ (Tabelle 2), $3{\cdot}25$ (Tabelle 3), $4{\cdot}82$ (Tabelle 4) unter der Annahme berechnet sind, dass die vom Salz allein verursachte Depression durch die Gegenwart der viel schwächer konzentrierten Säure nicht merklich verändert wird. Dann findet man als osmotischen Koeffizienten der Säure bei Gegenwart von Neutralsalz[1]) $g = \frac{\Delta - d'}{2 \cdot E \cdot m}$.

Gegenüber dem osmotischen Koeffizienten der reinen Säure ($g = 0{\cdot}93$ bei $m = 0{\cdot}1$) ist also durch die Salzzusätze eine starke Erhöhung eingetreten; erwartungsgemäss durch $BaCl_2$ im höheren Grade als durch KCl. Das gleiche werden wir unten für den Aktivitätskoeffizienten f finden.

Die Drehung des grünen Lichtes durch die freie Säure zeigt Tabelle 5, welche die Konzentration unter m in Gramm Säure pro 100 cm³ Lösung, unter c in Äquivalent/Liter, unter α den Drehungswinkel, mithin unter $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot m}$ die sogenannte spezifische Drehung angibt, wobei $l = 2$ dcm. Wir verzeichnen unter $[\alpha]' = \frac{\alpha}{l \cdot c}$ noch die „molare" Drehung, also den Drehungswinkel von 1 Mol Säure bei 1 dcm Schichtdicke.

[1]) Hierbei wurde $E = 1{\cdot}85$ für $-4°$ und $1{\cdot}84$ für $-8°$ gesetzt.

Tabelle 5. Drehung der Säure im grünen Licht.

m	c	α^0	$[\alpha]$	$[\alpha]'$
2·155	0·0928	1·39	32·3	7·48
2·183	0·0940	1·40	32·1	7·44
2·322	0·1000	1·50	32·2	7·50
4·644	0·2000	3·00	32·3	7·50
0·4644	0·02000	0·30	32	7·5
0·2183	0·00940	0·14	32	7·4
				7·48

Danach sind also molare und spezifische Drehung in dem untersuchten Intervall praktisch konzentrationsunabhängig.

Im Mikropolarimeter wurde bei dem grünen und dem gelben Licht gemessen (Tabelle 6).

Tabelle 6. Drehung der Säure im grünen und im gelben Licht.

m	c	α_{gelb}	$\alpha_{grün}$	$[\alpha]_{gelb}$	$[\alpha]_{grün}$
9·28	0·400	4·20	5·51	22·6	29·7
2·322	0·100	1·06	1·06	22·8	32·5

Bei höherer Konzentration nimmt also die spezifische Drehung im grünen Licht merklich ab, im gelben nicht. Der Wert von $[\alpha]_{gelb}$ stimmt genau mit dem von REWALD[1]) gefundenen überein (22·6), zeigt aber merkliche Abweichung gegen den von REYCHLER (loc. cit.) (21·0). Diese erklärt sich quantitativ, wenn REYCHLERS Präparat das oben (S. 411) erwähnte eine Mol Kristallwasser enthalten hat.

Ferner wurden im grünen Licht die 0·1 und 0·01 äquivalenten Lösungen des Kalium-, Natrium- und Bariumsalzes untersucht. Alle drei Salze[2]) zeigten für $c = 0·1$ die Drehung $\alpha = 1·46$, mithin $[\alpha]' = 7·30$, etwas geringer als das der freien Säure. Die 0·01 äquivalenten Lösungen ergaben gleichfalls $[\alpha]' = 7·3$. Die geringe Abnahme hängt jedenfalls mit der Gegenwart des Metallions zusammen, das, wie aus den unten mitgeteilten Messungen (Tabelle 7) hervorgeht, die Drehung der Säure vermindert.

Wir stellen in dieser Tabelle die an rund 0·1 mol. Säure, welcher Neutralsalze in den Konzentrationen von ζ Mol/Liter zugefügt sind, bei 20° erhaltenen Resultate der Drehung im grünen Licht und der elektromotorischen Kraft zusammen[3]). Es bedeuten s das spez. Ge-

[1]) REWALD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3137. 1909. [2]) Zahlentabelle in der Dissertation. [3]) Angaben über 0·01 mol. Lösungen in der Dissertation.

Tabelle 7.

ζ	s	c	P	ϑ	f	a^0	$[a]'$
0	1·005	0·0928	351·2	− 5·0	0·917[1]	1·39	7·44
			NaCl				
0·5	1·025	0·0928	346·5	− 2·4	1·00	1·32	7·11
1	1·045	0·0928	341·0	− 1·1	1·17	1·25	6·73
2	1·048	0·0928	329·0	+ 0·3	1·79	1·10	5·92
4	1·157	0·0928	302·4	+ 1·5	4·88	0·82	4·42
			KCl				
0·5	1·028	0·0928	348·4	− 3·3	0·96	1·32	7·11
1	1·051	0·0928	344·1	− 2·7	1·11[2]	1·28	6·90
2	1·096	0·0928	338·7	− 2·0	1·34[3]	1·22	6·57
			$NaNO_3$				
1	1·061	0·0928	274·7	+ 1·7	1·18	1·21	6·51
2	1·114	0·0928	283·0	+ 0·5	1·56	1·09	5·57
4	1·217	0·0928	300·8	− 0·3	3·06	0·88	4·73
			KNO_3				
1	1·066	0·0928	269·5	+ 3·2	1·02	1·28	6·90
2	1·125	0·0928	274·8	+ 2·8	1·24	1·22	6·57
			$BaCl_2$				
0·5	1·099	0·0928	337·9	− 2·0	1·38[4]	1·19	6·41
1	1·191	0·0928	327·5	+ 0·7	1·87	1·05	5·66
0	1·006	0·0940	350·7	− 5·0	0·923	1·40	7·44
			KBr				
1	1·089	0·0940	344·2	− 2·5	1·08	1·29	6·86
2	1·171	0·0940	333·1	− 1·8	1·64	1·22	6·49
			LiCl				
2	1·039	0·0940	330·0	+ 1·2	1·65	1·25	6·65
			Na_2SO_4				
0·5	1·066	0·0940	382·5	− 1·6	0·229	1·28	6·81
1	1·123	0·0940	392·6	− 0·6	0·147	1·21	6·43
			K_2SO_4				
0·5	1·070	0·0940	393·6	− 2·5	0·152	1·32	7·02
			$La(NO_3)_3$				
0·253	—	0·0940	272·4	+ 2·9	1·12	1·26	6·70
0·667	1·157	0·0940	284·1	+ 2·3	1·74	1·18	6·27

wicht der Lösung, P die direkt beobachtete EMK der wie oben (S. 412) angegeben aufgebauten Elemente — also bei nitratfreien Lösungen mit Gaselektrode, bei den anderen mit Hydrochinon-Chinhydron ge-

[1]) Osmotischer Koeffizient $g = 0{\cdot}93$, Leitfähigkeitskoeffizient $f_\lambda = 0{\cdot}88$, vgl. Tabelle 1. [2]) Osmotischer Koeffizient $g = 1{\cdot}06$, vgl. Tabelle 2. [3]) Osmotischer Koeffizient $g = 1{\cdot}42$, vgl. Tabelle 3. [4]) Osmotischer Koeffizient $g = 1{\cdot}29$, vgl. Tabelle 4.

messen — δ das berechnete Diffusionspotential, beide in Millivolt ausgedrückt. c, α und $[\alpha]'$ behalten die bisherige Bedeutung. Aus P und δ ist die EMK p berechnet[1]), welche die Säureelektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode zeigen würde, und zwar bei den nitratfreien Gemischen nach

$$p = P + \delta - 284{\cdot}0,$$

bei den anderen nach

$$p = 619{\cdot}3 - (P + \delta) - 284{\cdot}0.$$

Aus p folgt der Aktivitätskoeffizient f der Lösung nach

$$-p = 0{\cdot}0581 \log (c \cdot f),$$

welchen wir dem der Säure im Gemisch gleichsetzen.

Diskussion.

Ganz allgemein wird die molare Drehung der Säure durch die Salze vermindert, und zwar verschieden stark. Bei Natriumchlorid ist die Abnahme nahezu proportional der Zusatzkonzentration ζ, sonst aber nicht. Auf gleiche Konzentrationen ζ bezogen geben die Kationen folgende Reihe zunehmender Wirkung:

Chloride	$Li < K < Na < Ba$
Nitrate	$K < Na < La$
Sulfate	$K < Na$

Bei den Anionen ist die Reihenfolge weniger deutlich, am stärksten scheint das Nitrat zu wirken[2]).

Der Aktivitätskoeffizient f der Säure wird, wie in anderen bereits bekannten Fällen, durch die Salze erhöht[3]), verhält sich

[1]) In δ ist das Diffusionspotential von $^1/_{10}$ norm. KCl gegen 4·0 KCl (0·3 Millivolt) bzw. gegen gesättigtes NH_4NO_3 (1·0 Millivolt) mit enthalten.

[2]) Der Einfluss der Konzentration ζ wird durch einige Überschneidungen angedeutet. Das Sulfation ist hier zunächst ausser Betracht gelassen. Die Überschneidung der Konzentrationskurven findet sich auch in den Messungen von E. Darmois (Trans. Farad. Soc. **26**, 385. 1930) an Weinsäure und Tartraten.

[3]) Das Diffusionspotential δ kann man bei den konzentrierten Salzlösungen kaum sicherer als auf 1 Millivolt berechnen, demzufolge muss bei f ein Fehler von 4% als möglich zugegeben werden. Die Anionbeweglichkeit der Säure kommt in der Berechnung nicht zur Geltung, weil sie nur wenig zur Gesamtleitfähigkeit beiträgt. Dies folgt auch aus einigen Messungen an 0·1 mol. Salzsäure mit Wasserstoffgaselektroden, die ich zur Prüfung dieser Überlegung angestellt habe. Wurde die Säure allein gegen die Kalomelnormalelektrode — mit 3·5 norm. KCl im Zwischengefäss — gemessen, so betrug die Spannung 357·5 Millivolt, war die Säure aber in 2 norm. KCl gelöst, so fanden sich 346·5 Millivolt. Der Unterschied von 11·0 Millivolt ist praktisch gleich dem bei der Camphersulfosäure gefundenen: 351·2 − 338·7 = 10·5 (vgl. Tabelle 7).

also der Drehung antibat. Der Effekt wächst weit stärker als proportional mit der Konzentration ζ. Die Reihenfolge der Kationen lautet

Chloride $K < Li < Na < Ba$
Nitrate $K < Na < La$

Bei den Anionen finden wir $Cl > NO_3$.

Die Reihenfolge der Ionen ist nicht immer genau dieselbe für beide Effekte. Übereinstimmend findet man in beiden Fällen, dass von den drei Alkaliionen das Natrium die stärkste Wirkung hat, und dass die Salze der beiden höherwertigen Ionen $Ba^{\cdot\cdot}$ und $La^{\cdot\cdot\cdot}$ denen der einwertigen Ionen überlegen sind, was ja bezüglich der Aktivitätsbeeinflussung wohl bekannt ist. Das Sulfation hebt sich von den anderen Anionen hinsichtlich der Drehung nicht sehr stark ab, für den Aktivitätskoeffizienten ist der Vergleich nicht einfach durchführbar, weil die bekannte Reaktion $H^{\cdot} + SO'' \rightarrow HSO_4'$ die Acidität sehr stark vermindert[1]). Doch ergibt die Berechnung[2]), dass die Acidität weit weniger vermindert wird als dieser Reaktion entspricht, somit eine starke Vergrösserung des Aktivitätskoeffizienten tatsächlich eintritt[3]).

Für die Konzentration von 2 Äquiv./Liter des Zusatzes können wir die meisten Salze nach ihrem Einfluss auf die optische und die thermodynamische Aktivität der Säure vergleichen. Tabelle 8 enthält die Ausdrücke $R = [\alpha]_\zeta' - [\alpha]'$ und $F = \log f_\zeta - \log f$, wobei die indexlosen Zeichen für die salzfreie Lösung gelten.

Tabelle 8. Drehungsrückgang und Aktivitätszunahmen.

Salz	R	F	$\frac{R}{F}$
$BaCl_2$	− 1·78	0·31	− 5·8
$NaNO_3$	− 1·87	0·23	− 8·1
$NaCl$	− 1·52	0·29	− 5·2
$La(NO_3)_3$	− 1·17	0·27	− 4·7
KBr	− 0·95	0·25	− 3·8
KCl	− 0·87	0·16	− 5·4
KNO_3	− 0·87	0·13	− 6·7
$LiCl$	− 0·79	0·25	− 3·2

[1]) Vgl. C. Drucker, Z. physikal. Ch. **96**, 382. 1920. [2]) Berechnung und Ergebnisse in der Dissertation. [3]) Bei $NaCl$, KCl und $NaNO_3$, wo drei bzw. vier Konzentrationen untersucht sind, konnte die Näherungsformel $\log \frac{f_\zeta}{f} = \beta\sqrt{\zeta} + \gamma\zeta$ ziemlich gut verifiziert werden, f entspricht dem an der reinen Säure, f_ζ dem mit Salzzusatz gefundenen Aktivitätskoeffizienten.

Ein quantitativer Zusammenhang von R und F tritt also, abgesehen von der immer erkennbaren Antibasie, nicht zutage.

Da immerhin ein Zusammenhang der einander antibaten Wirkungen der Salze auf Drehung und Aktivität der Säure offenbar besteht, so sind in der beistehenden Figur die Grössen $\log f$ und $[\alpha]'$ für alle Versuche (ohne die mit den Sulfaten) miteinander verglichen. Die einzelnen Punktmarkierungen entsprechen je einem Salz in allen Konzentrationen.

Man erkennt, dass alle Punkte sich um eine gemeinsame Linie ordnen, dass aber einzelne von dieser um die Fehlergrösse unzweifelhaft stark überschreitende Beträge abweichen. Demnach überlagern sich dem generell ähnlichen Verhalten aller Zusätze noch spezifische Wirkungen[1]).

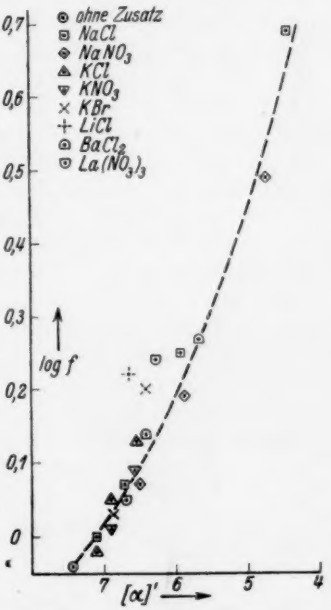


Fig. 1. Zusammenhang von molarer Drehung und Aktivitätskoeffizient.

[1]) Völlig ausnahmelose Einordnung aller Punkte in dieselbe Kurve ist wohl überhaupt nicht zu erwarten. Da, wie aus Tabelle 6 hervorgeht, die Dispersion der Drehung zwischen grün und gelb bei der Säure in hoher Konzentration merklich variabel ist, so darf man vermuten, dass auch bei verdünnter Säure ein starker Zusatz von Neutralsalz die Dispersion merklich verändern kann, und zwar je nach dem Salze in verschiedener Weise. Dann wird man statt der molaren Drehung für eine willkürliche Linie eine Dispersionsfunktion als Vergleichsmass wählen müssen. Dass dies richtiger ist, folgt aus den nach dem experimentellen Abschluss der vorliegenden Untersuchung veröffentlichten theoretischen Studien von W. Kuhn, die wegen Fehlens der erforderlichen Zahlenwerte hier leider nicht berücksichtigt werden konnten.

Leipzig, Juni 1933.